ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛО-ХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Научный совет по химической кинетике и строению

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

Оч

ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

1986

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР
М.А. ПОРАЙ-КОШИЦ

МОСКВА
"НАУКА"
1986

Настоящий сборник статей – третий выпуск ежегодника, предназначенного для публикации обобщающих работ в области теоретической и прикладной кристаллохимии. В этом выпуске затрагиваются вопросы кооперативных водородных связей в кристаллических производных фенола, рассматривается и сравнивается строение аминоалкилкарбоновых и аминоалкилфосфоновых комплексов, обсуждаются закономерности строения большой группы слоистых силикатов. Предлагается метод описания и кристаллохимического анализа координационных соединений.

Книга предназначена для научных сотрудников и инженеров, работающих в различных областях химии.

Рецензенты:

О.А. ДЬЯЧЕНКО, П.А. КОЗЬМИН

П $\frac{1805000000\text{-}524}{042(02)\text{-}86}$ 118-86-IV

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В очередном (третьем) выпуске "Проблем кристаллохимии", ежегодно издаваемых по инициативе Секции кристаллохимии Научного совета по химической кинетике и строению и ИОНХ АН СССР, продолжена публикация обобщающих проблемных и обзорно-аналитических работ в области фундаментальной и прикладной кристаллохимии. Напомним, что в отличие от статей, публикуемых в серии "Кристаллохимия", которую с 1966 г. издает ВИНИТИ АН СССР (информационные выпуски "Итоги науки и техники"), в "Проблемах кристаллохимии" нет обзоров справочно-библиографического характера; задача этого издания состоит в освещении наиболее актуальных направлений кристаллохимии, развиваемых в СССР, в изложении основных идей, методов и результатов этих исследований.

Выпуск открывается статьей П.М. Зоркого и Л.А. Засурской, посвященной сопряженным (кооперативным) водородным связям в органических кристаллах. На примере производных фенола, где обычно присутствуют винтовые системы сопряженных водородных связей, рассмотрена топология этих кристаллических структур, принципы упаковки молекулярных цепей, предложен набор геометрических параметров, эффективно описывающих форму таких цепей с кооперативными водородными связями. Систематизация данных такого рода должна привести к установлению зависимости способа построения кристалла от состава и строения молекулы что открывает путь к целенаправленной оптимизации свойств кристаллов.

В статье Л.М. Школьниковой, М.А. Порай-Кошица и Н.М. Дятловой рассмотрено строение комплексонов с карбоксильными и фосфоновыми функциональными группами. Эта работа также относится к области органической кристаллохимии, однако она имеет прямое отношение и к кристаллохимии координационных соединений, поскольку на основе комплексонов образуются многочисленные комплексонаты, имеющие первостепенное значение для аналитической химии, для разделения металлов, для многих процессов химической технологии. Некоторые комплексоны оказываются прототипами комплексонатов металлов. В этой статье также в центре внимания водородные связи; установлен ряд закономерностей (как для внутримолекулярных, так и для межмолекулярных водородных связей), представляющих общий интерес для органической кристаллохимии.

Работа И.В. Рождественской, Т.Ф. Семеновой и В.А. Франк-Каменецкого посвящена строению слоистых силикатов. Кристаллические структуры силикатов, имеющие особо важное значение в теоретическом, практиче-

ском и историческом аспектрах, до настоящего времени в "Проблемах кристаллохимии" не рассматривались (они фигурировали в качестве примеров лишь в статье В.В. Бакакина в выпуске 1985 г.). Данная работа восполняет этот пробел. На ряде примеров здесь рассматривается причинно-следственная связь: состав–строение химических соединений; таким образом, речь идет об одной из центральных задач кристаллохимии. Значительный интерес представляет обсуждение вероятных причин упорядоченного и частично упорядоченного расположения слоев и катионов в кристаллах силикатов.

В статье В.Н. Серёжкина охарактеризован новый метод записи кристаллохимических формул, позволяющий лаконично описать основные черты системы связей, которые присутствуют в данной структуре. Этот метод в ряде отношений удобен для систематики кристаллохимического анализа и служит основой для обнаружения новых закономерностей.

Редколлегия "Проблем кристаллохимии" просит читателей и специалистов-кристаллохимиков присылать свои пожелания и предложения (в виде кратких аннотаций) по тематике работ для публикации в последующих выпусках.

Редколлегия

УДК 548.31

КООПЕРАТИВНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

П.М. Зоркий, Л.А. Засурская

Введение

Среди кристаллических структур с водородными связями (Н-связями) особое место занимают структуры, в которых эти связи сопряжены. При таком сопряжении возникают ассоциаты типа

```
. . . XH . . . XH . . . XH . . .
      |        |        |
      R        R        R
```

Сопряженные Н-связи часто называют кооперативными. Система кооперативных водородных связей (СКВС) может быть конечной, в частности циклической, или бесконечной; в последнем случае образуются цепочечные, слоистые или каркасные СКВС.

Изучение СКВС представляет интерес не только с чисто кристаллохимической точки зрения, но и потому, что их присутствие может вызвать специфическую анизотропию свойств. Последнее особенно относится к одномерным СКВС, в которых создаются наиболее благоприятные условия для направленного движения зарядов (протонная или электронная проводимость).

Системы кооперативных водородных связей встречаются как в неорганических, так и в органических кристаллах. К числу классов органических веществ, для которых характерно образование одномерных СКВС, относятся производные фенола.

В настоящей работе впервые систематически изучены СКВС в гомомолекулярных кристаллических производных фенола[1]. Мы рассматривали соединения типа

{R}—C(4)…C(5)…C(6)…C(1)—OH, C(2), C(3) (бензольное кольцо; {R} при C(4), C(5); OH при C(1))

где {R} – совокупность заместителей в позициях 2–6; ниже для краткости мы будем называть соединения этого класса фенолами.

В настоящей работе мы пока ограничились следующими заместителями: CH_3, OH, Hal. Выборка из кембриджского банка данных [3] показала,

[1] Ранее с этой точки зрения рассматривались только структуры углеводов [1, 2].

ТАБЛИЦА 1

ПЕРЕЧЕНЬ РАССМОТРЕННЫХ СТРУКТУР

Название соединения	Сокращенное обозначение	Структурный класс	Литература
Фенол	Ф	$P2_1$, $Z = 6(1^3)$	[4]
2-Метилфенол (*о*-крезол)	2-МФ	$P3_1$, $Z = 9(1^3)$	[6]
3-Метилфенол (*м*-крезол)	3-МФ	$P2_1/c$, $Z = 24\ (1^6)$	[7]
4-Метилфенол (*n*-крезол)	4-МФ	$P2_1/c$, $Z = 8(1^2)$	[8]
4-Метилфенол (*n*-крезол) (γ)	4-МФ (γ)	$C2/c$, $Z = 24(1^3)$	[9]
2,3-Диметилфенол	2,3-ДМФ	$P2_1 2_1 2_1$, $Z = 4(1)$	[10]
2,5-Диметилфенол	2,5-ДМФ	$P2_1$, $Z = 2(1)$	[11]
2,6-Диметилфенол	2,6-ДМФ	$P2_1/c$, $Z = 4(1)$	[12]
3,4-Диметилфенол	3,4-ДМФ	$P\bar{1}$, $Z = 6(1^3)$	[13]
3,5-Диметилфенол	3,5-ДМФ	$P2_1/c$, $Z = 8(1^2)$	[14]
1,2-Диоксибензол (пирокатехин)	1,2-ДОБ	$P2_1/c$, $Z = 4(1)$	[15]
1,3-Диоксибензол (α-резорцин)	1,3-ДОБ	$Pna2_1$, $Z = 4(1)$	[16]
1,4-Диоксибензол (α-гидрохинон)	1,4-ДОБ (α)	$R\bar{3}$, $Z = 54(1^3)$	[17]
1,4-Диоксибензол (β-гидрохинон)	1,4-ДОБ (β)	$R\bar{3}$, $Z = 9(\bar{1})$	[18]
1,4-Диоксибензол (γ-гидрохинон)	1,4-ДОБ (γ)	$P2_1/c$, $Z = 4(\bar{1}^2)$	[19]
1,2,3-Триоксибензол (пирогаллол)	1,2,3-ТОБ	$P2_1/c$, $Z = 4(1)$	[20]
1,3,5-Триоксибензол (флороглюцин)	1,3,5-ТОБ	$P2_1 2_1 2_1$, $Z = 4(1)$	[21]
4-Хлорфенол (α)	4-ХФ (α)	$P2_1/c$, $Z = 8(1^2)$	[22]
4-Хлорфенол (β)	4-ХФ (β)	$P2_1/c$, $Z = 8(1^2)$	[23]
4-Бромфенол	4-БФ	$I4_1/a$, $Z = 16(1)$	[24]
2,3-Дихлорфенол	2,3-ДХФ	$P3_1$, $Z = 9(1^3)$	[25]
2,4-Дихлорфенол	2,4-ДХФ	$C2/c$, $Z = 24(1^3)$	[26]
2,5-Дихлорфенол	2,5-ДХФ	$P2_1$, $Z = 2(1)$	[27]
2,6-Дихлорфенол	2,6-ДХФ	$P2_1 2_1 2_1$, $Z = 4(1)$	[28]
3,4-Дихлорфенол	3,4-ДХФ	$I4_1/a$, $Z = 16(1)$	[29]
3,5-Дихлорфенол	3,5-ДХФ	$P2_1/c$, $Z = 4(1)$	[30]
Пентахлорфенол	ПХФ	$C2/c$, $Z = 8(1)$	[31]
Тетрахлоргидрохинон	ТХГХ	$P2_1/c$, $Z = 2(\bar{1})$	[32]
2-Метил-3-бромфенол	2-М,3-БФ	$Pna2_1$, $Z = 4(1)$	[10]

что указанная группа соединений неплохо изучена в структурном отношении (29 полностью расшифрованных кристаллических структур). Это позволило выявить многообразие встречающихся здесь СКВС и установить ряд закономерностей, которые наблюдаются в их геометрических характеристиках. Важно отметить, что в ходе проведенного анализа были сформулированы принципы систематики и разработаны приемы анализа, применимые отнюдь не только к производным фенола; они имеют общее значение для кристаллохимических исследований цепочечных структур, в частности структур с одномерными ансамблями Н-связей. Здесь в первую очередь подразумевается классификация упаковок молекулярных цепей и система геометрических характеристик, детально и однозначно описывающих строение СКВС.

Значительную часть рассмотренных нами веществ составляют галогенпроизводные фенола. Эти соединения вызывают особый интерес, поскольку здесь наряду с СКВС встречаются специфические межмолекулярные контакты галоген–галоген и, в частности, сопряженные (кооперативные) системы таких контактов. Конкуренция Н-связей и специфических контактов галоген–галоген иногда разрешается в пользу одного из этих двух типов особо сильных межмолекулярных взаимодействий, а в некоторых случаях не препятствует их сосуществованию. В результате возникают весьма многообразные и чрезвычайно интересные в кристаллохимическом отношении структуры. Но еще более важным представляется то, что здесь открываются широкие возможности направленного модифицирования молекулярных упаковок, а следовательно, и свойств кристаллических веществ.

Особо ценную информацию о СКВС несомненно должны дать прецизионные рентгенографические исследования, которые позволяют построить физически содержательные распределения валентной и деформационной электронной плотности. Пока мы располагаем весьма ограниченным материалом такого рода. Но уже первые данные о распределении электронной плотности в СКВС (для кристаллических структур фенола и салигенина) позволили сформулировать важную гипотезу о зависимости распределения электронной плотности от геометрических характеристик СКВС [4, 5].

В табл. 1 перечислены рассмотренные в настоящей работе вещества, приведены их сокращенные обозначения, структурные классы и ссылки на литературные источники использованных рентгеноструктурных данных. Напомним, что структурным классом (СК) молекулярного кристалла называется совокупность структур с одинаковой пространственной группой и одинаковым перечнем систем эквивалентных позиций (орбит), занятых молекулами. Соответственно обозначение СК включает в себя указание пространственной группы, числа молекул в ячейке Z и точечных групп, описывающих симметрию позиций, занятых молекулами (символы этих групп ставятся в скобках). Для моносистемных структур, в которых занята лишь одна орбита, такая точечная группа будет одна. Для полисистемных структур число символов точечных групп, записанных через запятую, равно числу занятых орбит. Если по симметрии позиции орбиты однотипны, для сокращения записи многократное указание точечной группы заменяется соответствующим показателем степени; например, $P2_1$, $Z = 6(1, 1, 1)$ или, что то же, $P2_1, Z = 6(1^3)$.

1. Топология кристаллических фенолов

Если в молекулярном кристалле молекулы связаны только ван-дер-ваальсовым взаимодействием, топология его кристаллической структуры описывается на уровне структурного класса [33], т.е. ее достаточно полно характеризует указание типа занятой молекулами орбиты в данной пространственной группе (или орбит – для полисистемных структур). При наличии межмолекулярных взаимодействий, более сильных, чем обычные ван-дер-ваальсовы, имеет смысл в первую очередь рассмотреть топологию структур на более общем уровне – на уровне теории графов. При таком

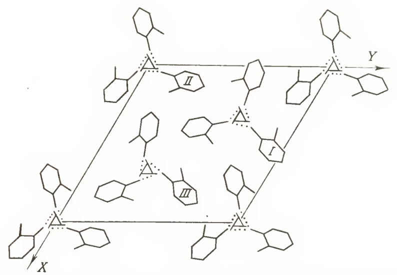


РИС. 1. Проекция кристаллической структуры 2-метилфенола (2-МФ) на плоскость XY

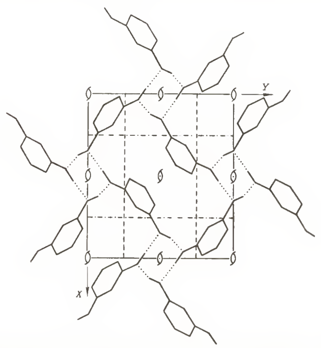


РИС. 2. Проекция кристаллической структуры 1,3-диоксибензола (1,3-ДОБ) на плоскость XY

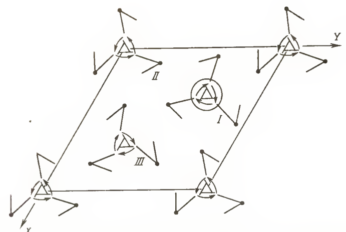


РИС. 3. Схематическое изображение кристаллической структуры 2-метилфенола (2-МФ)

подходе топологический анализ сводится к изучению типа имеющейся системы связей вне зависимости от возможной деформации этой системы (без разрыва связей); молекулы играют роль вершин графа, а специфические межмолекулярные связи рассматриваются как его ребра.

В работе [34] с помощью теории графов были описаны агломераты молекул, возникающие в кристаллах за счет межмолекулярных Н-связей, — так называемые Н-ассоциаты. Обычно в таких агломератах Н-связи не являются сопряженными. Кооперативный характер Н-связей порождает определенную специфику Н-ассоциатов, которая будет рассмотрена в настоящем разделе на примере кристаллических фенолов.

На рис. 1 и 2 в качестве характерных примеров приведены кристаллические структуры 2-МФ и 1,3-ДОБ, в которых присутствуют спиральные СКВС. В первой структуре эти спирали имеют симметрию 3_1, а во второй – псевдосимметрию 4_1 (точная кристаллографическая симметрия спирали 2_1). Как видно из рисунков, кристаллы 2-МФ построены из молекулярных цепей, а в кристаллах 1,3-ДОБ системы кооперативных водородных связей объединены мостиковыми молекулами в трехмерный каркас.

Те же структуры представлены на рис. 3 и 4, где используется схематический способ изображения молекул, который позволяет акцентировать внимание на наиболее важных для нас особенностях структуры. Здесь с помощью стрелок показаны имеющиеся СКВС. Молекулы изображены в виде жирных точек, положения которых соответствуют центрам бензольных колец. От этих точек отходят линии, соответствующие заместителям.

При переходе к графам используется еще более абстрактный способ изображения строения кристаллических фенолов. В качестве элементов графов, описывающих топологию структур такого рода, мы выделяем, во-первых, СКВС, во-вторых, молекулы, образующие кристалл, с учетом числа функциональных группировок, участвующих в Н-связях (в рассмот-

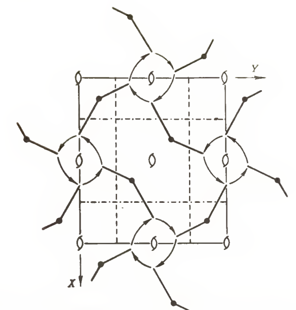


РИС. 4. Схематическое изображение кристаллической структуры 1,3-диоксибензола (1,3-ДОБ)

ренных нами веществах в роли таких группировок выступают гидроксильные группы и атомы галогенов). В принципе надо иметь в виду и несопряженные Н-связи, однако в системах, рассматриваемых в настоящей работе, несопряженных Н-связей нет.

Здесь, однако, необходимо отметить, что в галогенпроизводных фенола встречаются бифуркатные Н-связи типа O—H⋯(Cl, O) (H связан одновременно с Cl и O). Это приводит к возникновению систем, которые схематически можно представить следующим образом:

```
          R—Cl                                  |         |         |
          |   :                 |               Cl        Cl        Cl
···H—O···H—O···H—O···H—O···     :         :         :
     |   :         |   :                 ···O—H···O—H···O—H ...
     R—Cl          R—Cl                     |         |         |
                                            R         R         R
                                            |         |         |
                                            Cl        Cl        Cl
                                            :         :         :
```

В первом случае и гидроксильная группа и атом галогена каждой молекулы участвуют в одной СКВС, во втором случае они примыкают к разным СКВС.

На рисунках графов (рис. 5–8), изображающих систему связей, присутствующих в кристаллической структуре, молекулы представлены

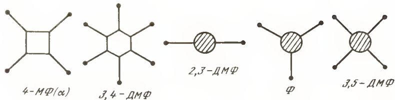
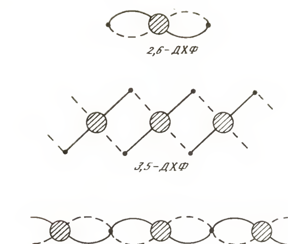


РИС. 5. Топологические типы фенолов с одной гидроксильной группой

1,4-ДОБ(γ)
1,2-ДОБ
1,3-ДОБ
1,4-ДОБ(β)
1,4-ДОБ(α)

РИС. 6. Топологические типы фенолов с двумя гидроксильными группами



ТХГХ

РИС. 7. Топологические типы фенолов с бифуркатными связями типа O—H $\begin{smallmatrix}\cdots Cl \\ \cdots O\end{smallmatrix}$

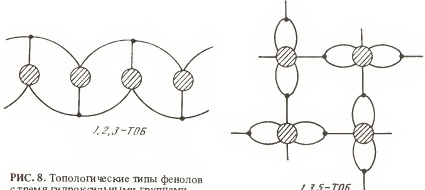


РИС. 8. Топологические типы фенолов с тремя гидроксильными группами

в виде точек с исходящими из них прямыми или изогнутыми линиями, число которых равно числу функциональных групп, участвующих в образовании СКВС [в случае молекул, содержащих две такие группы, для упрощения чертежей точки обычно не даются, а молекулы изображаются в виде отрезка (прямого или изогнутого)]. Циклические СКВС обозначаются с помощью *n*-угольников, у которых число сторон равно числу сопряженных Н-связей. Бесконечные (спиральные) СКВС изображаются в виде заштрихованных кружочков, причем характер спирали (число Н-связей, приходящихся на период) можно установить по числу соединенных с кружочком линий. Связи О–Н . . . Cl, примыкающие к СКВС, образованной группами ОН, даны пунктирными линиями.

На рис. 5 показаны молекулярные агломераты (Н-ассоциаты), присутствующие в кристаллических фенолах с одной гидроксильной группой. Здесь

встречаются тетрамеры, гексамеры и спиральные СКВС типа 2_1, 3_1 и 4_1. Как будет видно из последующего изложения, в некоторых случаях симметрия спирали описывается соответствующими кристаллографическими винтовыми осями. Иногда они лишь приближенно отвечают такой симметрии; здесь, следовательно, мы имеем дело с псевдосимметрией, что обозначается символом $[n_1]$. Встречаются и настолько искаженные спирали, что даже приближенная симметрия n_1 в них отсутствует. В таких случаях мы используем обозначение $((n_1))$; фактически это означает лишь то, что число молекул на период спирали равно n.

Под каждым графом дано название соединения, в котором присутствуют соответствующие Н-ассоциаты (здесь выбраны характерные представители, по названиям которых мы будем называть соответствующие топологические типы). В кристаллах, относящихся к типам 4-МФ(α) и 3,4-ДМФ, присутствуют Н-ассоциаты в виде островов с циклическими СКВС, а структуры, относящиеся к типам 2,3-ДМФ, Ф и 3,5-ДМФ, содержат цепи со спиральными СКВС.

Аналогично на рис. 6 изображены Н-ассоциаты, наблюдающиеся в структурах диоксибензолов, молекулы которых содержат уже две гидроксильные группы. В топологических типах 1,2-ДОБ и 1,4-ДОБ(γ) спиральные СКВС объединены в слои с помощью мостиковых молекул. Топологические типы 1,3-ДОБ, 1,4-ДОБ(β) и 1,4-ДОБ(α) представляют собой каркасы. В первом из них мостиковые молекулы соединяют между собой спиральные СКВС, во втором – циклические, в третьем с помощью мостиковых молекул соединены чередующиеся спиральные и циклические СКВС, и, кроме того, здесь присутствуют изображенные в виде лепестков молекулы, обе гидроксильные группы которых участвуют в образовании одной спирали.

На рис. 7 представлены топологические типы, которые возникают благодаря участию в СКВС бифуркатных Н-связей $\mathrm{O{-}H}\begin{smallmatrix}\cdot\cdot\cdot\,\mathrm{Cl}\\ \cdot\cdot\cdot\,\mathrm{O}\end{smallmatrix}$. Они соответствуют двум вариантам, упомянутым выше. Тип 2,6-ДХФ – это цепочечные структуры, типы 3,5-ДХФ и ТХГХ – слоистые.

На рис. 8 показаны Н-ассоциаты, наблюдающиеся в структурах триоксибензолов, которые дают еще два топологических типа. В структуре 1,2,3-ТОБ каждая молекула участвует в образовании трех спиральных СКВС; в итоге молекулы объединяются в слои, а в структуре 1,3,5-ТОБ мостиковая молекула соединяет только две спиральные СКВС, но в образовании одной из них участвуют сразу две гидроксильные группы молекулы; структура в целом представляет собой каркас.

Таким образом, 29 рассмотренных структур распределились по 15 топологическим типам, из которых два представляют собой островные структуры [типы 4-МФ(α) и 3,4-ДМФ], четыре – цепочечные [типы 2,3-ДМФ, Ф, 3,5-ДМФ и 2,6-ДХФ], пять – слоистые [типы 1,4-ДОБ(γ), 1,2-ДОБ, 1,2,3-ТОБ, 3,5-ДХФ и ТХГХ], четыре – каркасные [1,3-ДОБ, 1,4-ДОБ(β), 1,4-ДОБ(α) и 1,3,5-ТОБ]. Девять из этих топологических типов имеют лишь по одному представителю, остальные шесть встречаются

неоднократно:

Топологический тип	Прочие представители
4-МФ	4-ХФ (β)
2,3-ДМФ	2,5-ДМФ, 2,6-ДМФ, 2,5-ДХФ
Ф	2-МФ, 3-МФ, 4-МФ (γ), 2,3-ДХФ, 2,4-ДХФ
3,5-ДМФ	4-ХФ (α), 3,4-ДХФ, 4-БФ
2,6-ДХФ	ПХФ
3,5-ДХФ	2-М, 3-БФ

В случае галогенпроизводных фенола отнесение к топологическому типу в принципе следует проводить с учетом возможностей специфических межмолекулярных взаимодействий галоген–галоген. Однако в большинстве рассмотренных нами галогенпроизводных существенно сокращенные (по сравнению с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом) контакты галоген–галоген отсутствуют. Расстояния Cl...Cl, более короткие, чем 3,5 Å, наблюдаются только в структурах ПХФ, ТХГХ и 3,4-ДХФ. В структуре ПХФ посредством контактов галоген–галоген (расстояния Cl...Cl 3,43; 3,46; 3,48 и 3,54 Å) цепи, содержащие спиральные СКВС, объединяются в каркас. Аналогичная картина наблюдается в структуре ТХГХ (расстояния Cl...Cl 3,37 и 3,43 Å) с той лишь разницей, что здесь контакты галоген–галоген связывают не цепи, а слои, содержащие спиральные СКВС. Самые короткие контакты Cl...Cl (3,27 Å) наблюдаются в структуре 3,4-ДХФ (рис. 9). Здесь присутствуют также группировки, содержащие по четыре атома хлора, которые принадлежат разным молекулам и располагаются по вершинам тетрагонального тетраэдра с боковым ребром 3,48 Å. Парные и четверные контакты Cl...Cl соединяют цепи, содержащие СКВС, в каркас.

Спиральные СКВС обладают хиральностью и, следовательно, могут проявлять энантиоморфизм, т.е. быть правыми или левыми. Хиральность такой СКВС определяется только атомами кислорода. Левой (L) считается спираль, в которой, если на нее смотреть вдоль оси, подъем происходит по часовой стрелке; в противном случае спираль называется правой (D) (см.[2]), такая спираль изображена на рис. 10. Поскольку обычно приходится иметь дело с существенно асимметричными Н-связями, учет положения атомов водорода дает дополнительную характеристику СКВС. Атом Н располагается ближе либо к атому O_k, либо к атому O_{k+1} (рис. 10). В первом случае спираль называется восходящей, во втором – нисходящей. На рис. 11 изображена проекция восходящей левой спирали, которая обозначается $L\uparrow$. Если в этой спирали переместить атомы Н из положений 1, 3 и 5 в положения 2, 4 и 6, то получится нисходящая левая спираль $L\downarrow$. В действительности спирали $L\uparrow$ и $L\downarrow$ тождественно равны (одна преобразуется в другую поворотом на 180° вокруг направления перпендикулярного оси спирали, если считать, что индексы атомов О всегда возрастают снизу вверх). Однако в кристаллической структуре могут сосуществовать про-

[2] Спираль из атомов О, имеющая симметрию 2_1 и две водородные связи на период, представляет собой плоский зигзаг и формально не обладает хиральностью. Последняя обнаруживается лишь при учете атомов Н. Чтобы отразить это обстоятельство, для таких спиралей мы обозначаем хиральность маленькими буквами l и d

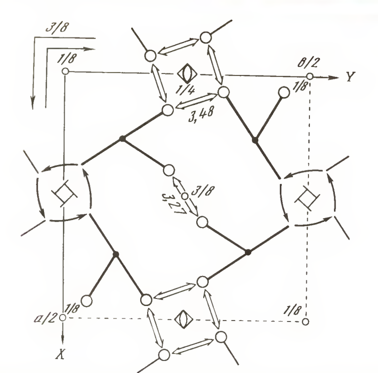


РИС. 9. Схематическое изображение кристаллической структуры 3,4-дихлорфенола (3,4-ДХФ)

Двойные стрелки обозначают сокращенные контакты Cl...Cl

тивоположно направленные спирали, и обозначающие вид спирали символы $L\uparrow$ и $L\downarrow$, а также $D\uparrow$ и $D\downarrow$ позволяют отразить это обстоятельство.

Учет хиральности и направления спиральных СКВС, сосуществующих в кристаллической структуре, позволяет выделить пять видов структур, в которых 1) спиральные СКВС имеют одинаковую хиральность и одинаковое направление (например, только восходящие); 2) СКВС имеют одинаковую хиральность, но различаются по направлению (восходящие и нисходящие); 3) сосуществуют правые и левые СКВС, но с одинаковым направлением; 4) сосуществуют левые и правые СКВС с противоположным направлением; 5) имеются как правые, так и левые СКВС и притом как восходящие, так и нисходящие.

Сочетание топологического типа с одним из пяти перечисленных видов структур с учетом соотношения между числом спиралей разного вида приводит к топологическому подтипу. Таким образом, каждый топологический тип разбивается на ряд подтипов. Например, вещества, относящиеся к топологическому типу фенола, являются представителями следующих подтипов: Ф($D\uparrow$, $D\downarrow$), 4-МФ(γ) ($L\uparrow$, $D\downarrow$), 3-МФ ($L\uparrow$, $L\downarrow$, $D\uparrow$, $D\downarrow$), 2-МФ($D\uparrow$, $2D\downarrow$). (Последняя запись означает, что в структуре восходящих спиралей в два раза меньше, чем нисходящих.) В кристаллах 2,3-ДХФ согласно

2. Зак. 807

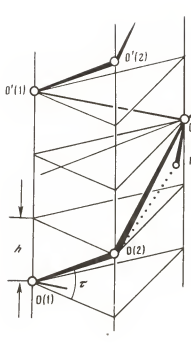


РИС. 10. Схематическое изображение спирали кооперативных Н-связей О–Н...О типа 3_1

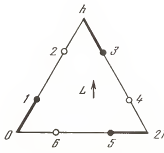
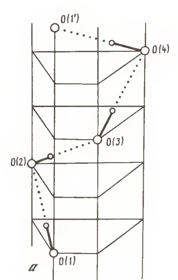


РИС. 11. Проекция восходящей левой спирали типа 3_1



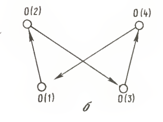


РИС. 12. Схематическое изображение кооперативной системы Н-связей типа *X*

а – вид сбоку; *б* – проекция спирали

оригинальным рентгеноструктурным данным спиральные СКВС являются левыми и подтип можно было бы записать как 2,3-ДХФ ($2L\uparrow$, $L\downarrow$), однако при отнесении вещества к тому или иному подтипу абсолютная конфигурация во внимание не принимается. Кроме того, направления всех стрелок в символе подтипа можно заменить на противоположные. Поэтому кристаллическая структура 2,3-ДХФ относится к подтипу 2-МФ($D\uparrow$, $2D\downarrow$).

Для полного анализа вопроса необходимо отметить, что в кристаллических фенолах [например, 4-ХФ(α) и 3,5-ДМФ] встречаются СКВС особого вида, называемые X-спиралями. Такая спираль схематически изображена на рис. 12. Ее сечение имеет форму трапеции, а группа симметрии включает в себя плоскость скользящего отражения. Поэтому X-спирали не обладают хиральностью.

Полная сводка данных о топологических подтипах рассмотренных кристаллических фенолов такова:

Топологический тип	Топологический подтип
2,3-ДМФ	2,3-ДМФ ($l\uparrow$, $l\downarrow$), 2,6-ДМФ ($l\uparrow$, $d\downarrow$), 2,5-ДМФ ($d\uparrow$) (изоструктурные кристаллы 2,5-ДХФ ($l\uparrow$) также относятся к этому подтипу);
Ф	Ф ($D\uparrow$, $D\downarrow$), 4-МФ (γ) ($L\uparrow$, $D\downarrow$) (сюда относится также 2,4-ДХФ), 3-МФ ($L\uparrow$, $L\downarrow$, $D\uparrow$, $D\downarrow$), 2-МФ ($D\uparrow$, $2D\downarrow$)(сюда относится также 2,3-ДХФ);
3,5-ДМФ	3,5-ДМФ ($X\uparrow$, $X\downarrow$) (сюда относится также 4-ХФ(α)), 4-БФ ($D\uparrow$, $L\downarrow$) (сюда относится также 3,4-ДХФ);
2,6-ДХФ	2,6-ДХФ ($d\uparrow$, $d\downarrow$), ПХФ ($l\uparrow$, $d\downarrow$);
1,4-ДОБ (γ)	1,4-ДОБ (γ) ($l\uparrow$, $l\downarrow$, $d\uparrow$, $d\downarrow$);
1,2-ДОБ	1,2-ДОБ ($L\uparrow$, $D\downarrow$);
1,2,3-ТОБ	1,2,3-ТОБ ($L\uparrow$, $D\downarrow$);
3,5-ДХФ	3,5-ДХФ ($l\uparrow$, $d\downarrow$), 2-М, 3-БФ ($l\uparrow$, $d\uparrow$);
ТХГХ	ТХГХ ($d\uparrow$, $l\downarrow$);
1,3-ДОБ	1,3-ДОБ ($L\uparrow$, $D\downarrow$);
1,4-ДОБ (α)	1,4-ДОБ (α) ($D\uparrow$, $L\downarrow$);
1,3,5-ТОБ	1,3,5-ТОБ ($D\uparrow$, $D\downarrow$).

Принадлежность вещества к тому или иному топологическому подтипу должна существенно влиять на его свойства. В частности, проводимость по направлению спиральных СКВС должна быть больше в кристаллах, в которых все спирали имеют одинаковую направленность (полярная структура), чем в кристаллах, где в равных количествах присутствуют спирали, имеющие противоположное направление (неполярная структура). Промежуточное положение должны занимать кристаллы, в которых число восходящих и нисходящих спиралей различно.

Однако кристаллические вещества, содержащие только одинаково направленные спиральные СКВС встречаются редко; мы обнаружили лишь три таких примера: изоструктурные 2,5-ДМФ($d\uparrow$) и 2,5-ДХФ($l\uparrow$), а также 2-М, 3-БФ($l\uparrow$, $d\uparrow$). Поэтому представляется важным выявить условия, при которых возникают полярные структуры со спиральными СКВС. Иными словами, требуется выяснить, какие именно производные фенола

кристаллизуются в виде полярных структур. К решению этой задачи ведут два пути, описанные в последующих разделах. Первый – это более детализированный анализ упаковки, дополненный учетом симметрии структур; такой анализ был выполнен нами для случая структур, построенных из молекулярных цепей, между которыми действуют лишь ван-дер-ваальсовы силы. Именно симметрия обычно предопределяет сосуществование противоположно направленных спиральных СКВС или их отсутствие. Второй путь – это количественное описание геометрии СКВС, которое, в принципе, должно позволить изучить зависимость типа возникающей спирали от природы образующих ее молекул.

2. Принципы упаковки молекулярных цепей

В настоящем разделе рассмотрены основные типы расположений молекулярных цепей, содержащих СКВС, которые могут возникать в кристаллах при упаковке. Предлагаемая классификация, в сущности, относится к любым системам хиральных полярных цепей. Однако именно для спиралей, образованных за счет СКВС, особенно характерны винтовые оси n_1, причем весьма часто $n \geqslant 2$, т.е. расположение молекул обладает нетривиальными особенностями.

В общем виде расположение цепей в кристаллах удобно описывать с помощью понятия структурного класса (СК), модифицированного применительно к случаю цепочечных структур в цепочечный структурный класс (ЦСК). Принадлежность цепочечной структуры к данному ЦСК определяется 1) пространственной группой симметрии, 2) числом симметрически неэквивалентных цепей (k), 3) кристаллографической симметрией цепи (в каждой из систем), 4) ориентацией цепей относительно элементов симметрии структуры (с учетом их полярности). Показательная характеристика ЦСК – число цепей, проходящих через ячейку (Z'), хотя эта характеристика не является независимой и однозначно вытекает из указанных выше признаков. Модифицированное таким образом понятие СК в значительной мере аналогично традиционному (используемому для описания расположения молекул в молекулярных кристаллах [35–37]), хотя и имеет свою специфику. Например, расположение молекулы на винтовой оси не является частным и особо не выделяется. Если же на винтовой оси располагается цепь, то такое ее положение следует считать частным.

Полное обозначение ЦСК включает в себя пространственную группу, число цепей, проходящих через ячейку, Z', симметрию занимаемой цепью позиции[3] для каждой из симметрически независимых цепей (число указанных групп симметрии равно числу неэквивалентных цепей). Кроме того, при необходимости добавляются дополнительные обозначения, характеризующие ориентацию цепей относительно элементов симметрии или относительно друг друга. Так, запись $P2_1$, $Z' = 2\,(P_c1)(\perp)(\uparrow\downarrow)$ означает, что в структуре симметрии $P2_1$ через ячейку проходят две цепи, которые симметрически эквивалентны ($k = 1$) и занимают позиции общего типа, причем эти цепи перпендикулярны оси 2_1, и, следовательно, в структуре присутст-

[3] Для описания этой симметрии используются группы симметрии стержней (т.е. трехмерных фигур, периодичных в одном измерении), в символах которых ставится индекс *c*.

вуют противоположно направленные цепи (восходящие и нисходящие), что для ясности отмечено символом (↑↓). К этому ЦСК относится структура фенола.

Следует отметить, что при $k > 1$ в структуре могут присутствовать цепи, существенно различающиеся по своей геометрии, т.е. здесь возможна своеобразная контактная конформерия [38] (на уровне цепей, а не молекул). Однако систематическое рассмотрение таких структур чрезвычайно усложняет задачу и пока представляется преждевременным, хотя отдельные примеры такого рода известны и описаны в следующем разделе. Поэтому, рассматривая упаковку цепей в общем виде, мы полагаем, что даже при $k > 1$ они приблизительно равны.

Чтобы отобрать возможные и притом достаточно вероятные способы упаковки цепей, сохраняющих в кристалле собственную симметрию n_1, но не имеющих никаких других элементов симметрии, прежде всего (в соответствии с принципом плотной упаковки) следует исключить укладки, в которых цепи налагаются друг на друга действием зеркальной плоскости симметрии m. Далее нужно выделить все те пространственные группы, в которых имеется ось n_1, не пересекающаяся ни с какими закрытыми элементами симметрии (в частности эта ось не должна проходить через центры инверсии). Такой анализ приводит для случаев n = 4, 3 и 2 к пространственным группам, перечисленным в табл. 2 (более высокие значения n очень маловероятны, и нет нужды их рассматривать). Подразумевается, что в каждой из этих групп все присутствующие цепи симметрически эквивалентны, отсюда вытекает соответствующий структурный класс, т.е. каждой группе соответствует некоторая топологически определенная структура. Некоторые, наиболее характерные варианты таких расположений цепей показаны на рис. 13.

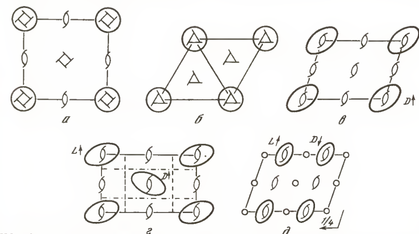


РИС. 13. Характерные примеры структур с хиральными цепями, сохраняющими симметрию n_1. Случай симметрически эквивалентных цепей

а – $P4_1$, $Z' = 1(P_c4_1)$; *б* – $P3_1$, $Z' = 1(P_c3_1)$; *в* – $P2_1$, $Z' = 1(P_c2_1)$; *г* – $Pna2_1$, $Z' = 2(P_c2_1)$; *д* – $P2_1/c$, $Z' = 2(P_c2_1)$. В скобках указаиа кристаллографическая симметрия цепи. Здесь и иа последующих рисунках цепи проходят перпендикуляриo плоскости чертежа; цепи с симметрией 4_1 и 3_1 изображены кружочками, цепи с симметрией 2_1 – овалами

Перечисленные в табл. 2 структуры подразделяются на те же пять видов, которые мы выделяли, рассматривая хиральность и направление спиральных СКВС (см. раздел 1). Эту классификацию можно наглядно представить в виде следующей схемы, приняв во внимание, что структуры содержащие спиральные цепи, во-первых, могут быть полярными или неполярными, во-вторых, хиральными или рацемическими:

	Полярные	Неполярные
Хиральные	$D\uparrow$ (*1*)	$D\uparrow$, $D\downarrow$ (*2*)
Рацемические	$L\uparrow$, $D\uparrow$ (*3*)	$L\uparrow$, $D\downarrow$ (*4*)
		$L\uparrow$, $L\downarrow$, $D\uparrow$, $D\downarrow$ (*5*)

Разумеется, структуры вида *1* могут быть построены не из правых цепей, а из левых, не из восходящих, а из нисходящих; важно только, чтобы хиральность и направление всех цепей были одинаковыми. Аналогичные замечения можно сделать и по поводу других видов.

Теперь нам нужно рассмотреть возможные расположения симметрически неэквивалентных цепей, сохраняющих симметрию n_1. Очевидно, что исходные цепи в каждой из занятых систем могут быть как одинаковы, так и различны по хиральности и направлению. Более того, независимые цепи даже при одинаковом химическом составе могут различаться по своей геометрии.

В этой части вывода остаются в силе соображения, использованные при отборе пространственных групп, перечисленных в табл. 2. Следовательно, задача сводится к тому, чтобы из приведенного перечня групп отобрать те, которые допускают сосуществование независимых цепей ($k \geqslant 2$). Отобранные структуры подраэделяются на те же пять видов, что и структуры, где все цепи зквивалентны. Характерные примеры таких структур приведены на рис. 14. Здесь особое внимание обращают на себя структуры, в которых симметрически независимые цепи скрещиваются под прямым углом (пример такой структуры показан на рис. 14, *г*); в символе струк-

ТАБЛИЦА 2

СТРУКТУРЫ СО СПИРАЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ КООПЕРАТИВНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ, СОХРАНЯЮЩИМИ СИММЕТРИЮ n_1 (СЛУЧАЙ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЦЕПЕЙ, $k = 1$)

Вид	Характер присутствующих цепей	Возможные структуры		
		$n = 4$	$n = 3$	$n = 2$
1	$D\uparrow$	$P4_1$, $I4_1$	$P3_1$, $R3$	$P2_1$, $C2$
2	$D\uparrow$, $D\downarrow$	$P4_12_12$	$P3_121$	$P2_12_12$, $P2_12_12_1$, $C222_1$, $I222$
3	$L\uparrow$, $D\uparrow$	$I4_1cd$	$R3c$	$Pca2_1$, $Pna2_1$, $Aba2$, $Fdd2$, $Iba2$
4	$L\uparrow$, $D\downarrow$	$I4_1/a$	$R\bar{3}$	$P2_1/c$, $C2/c$
5	$L\uparrow$, $L\downarrow$, $D\uparrow$, $D\downarrow$	–	.	$Pccn$, $Pbcn$, $Pbca$

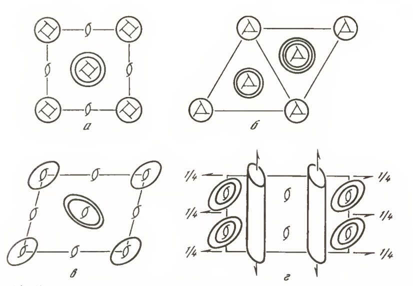


РИС. 14. Характерные примеры структур с хиральными цепями, сохраняющими симметрию n_1. Случай симметрически неэквивалентных цепей

а – $P4_1$, $Z' = 2(P_c4_1, P_c4_1)$; *б* – $P3_1$, $Z' = 3(P_c3_1, P_c3_1, P_c3_1)$; *в* – $P2_1$, $Z' = 2(P_c2_1, P_c2_1)$; *г* – $P2_12_12_1$, $Z' = 4(P_c2_1, P_c2_1)$. Использованы простые, двойные и тройные контуры для обозначения цепей, относящихся к разным системам

турного класса это обстоятельство отмечается значком ⊥. Полный перечень структур с неэквивалентными цепями, сохраняющими симметрию n_1, приведен в табл. 3.

Ясно, что реализация структур со скрещивающимися цепями весьма маловероятна, однако мы включили такие структуры в приведенный перечень для полноты вывода. Еще менее вероятны кубические структуры со скрещивающимися спиралями 4_1 и 3_1, а также структуры высшей и средней категории со скрещивающимися осями 2_1. Рассмотрение этих экзотических вариантов нами не проводилось.

В заключение обратимся к расположениям хиральных цепей, в которых собственная симметрия n_1 при упаковке не сохраняется. Пользуясь общими принципами отбора наиболее типичных структур, осуществляемого на основе метода симметрии потенциальных функций [33], нетрудно указать самый вероятный способ размещения цепей для каждого из пяти перечисленных выше видов: вид *1* – $P2_1$, $Z' = 2(P_c1)$ (‖); вид *2* – $P2_12_12_1$, $Z' = 4(P_c1)$ и $P2_1$, $Z' = 2(P_c1)$ (⊥); вид *3* – Pc, $Z' = 2(P_c1)$ (‖); вид *4* – $P2_1/c$, $Z' = 4(P_c1)$ (‖ 2_1), $P\bar{1}$, $Z' = 2(P_c1)$ и Pc, $Z' = 2(P_c1)$ (⊥); вид *5* – $P2_1/c$, $Z' = 4(P_c1)$ (⊥ 2_1). Здесь значки ‖ и ⊥ указывают ориентацию цепей относительно элементов симметрии. Во всех упомянутых ЦСК все цепи симметрически эквивалентны ($k = 1$). Схематическими изображениями таких структур фактически являются рисунки соответствующих структурных классов, приведенные в справочниках [36, 37], если считать, что овалы изображают не молекулы, а цепи, перпендикулярные к плоскости чертежа.

ТАБЛИЦА 3

СТРУКТУРЫ СО СПИРАЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ КООПЕРАТИВНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ, СОХРАНЯЮЩИМИ СИММЕТРИЮ n_1 (СЛУЧАЙ НЕЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЦЕПЕЙ, $k > 1$)

Вид	Возможные структуры
1	$P4_1, k = 2$; $P3_1, k = 2$; $P3_1, k = 3$; $R3, k = 2$; $P2_1, k = 2$; $P2_1, k = 3$; $P2_1, k = 4$; $C2, k = 2$
2	$P2_1 2_1 2, k = 2$; $P2_1 2_1 2, k = 2(\perp)$; $P2_1 2_1 2_1, k = 2$; $P2_1 2_1 2_1, k = 2(\perp)$; $P2_1 2_1 2_1, k = 3(\perp)$; $C222_1, k = 2(\perp)$
3	$Pca2_1, k = 2$; $Pna2_1, k = 2$
4	$P2_1/c, k = 2$
5	$Pbca, k = 2(\perp)$; $Pbca, k = 3(\perp)$

Особого рассмотрения заслуживают цепи, которые в первом приближении являются цилиндрическими. Ясно, что упаковка таких цепей должна осуществляться по гексагональному закону. Единственная винтовая ось, которая при этом может сохраняться в пространственной группе симметрии, — это ось 3_1. Следовательно, для такого расположения наиболее благоприятной должна оказаться пространственная группа $P3_1$. Компактное расположение цепей в этой группе обеспечивается при $k = 1$ или при $k = 3$. Чаще всего в ван-дер-ваальсовых кристаллах реализуются упаковки, в которых все химически одинаковые частицы симметрически эквивалентны. Однако, обратившись к конкретному материалу, рассмотренному в настоящей работе (табл. 4), мы видим, что существуют две структуры с $P3_1$, $k = 3$: 2-МФ (см. рис. 1) и 2,3-ДХФ, в которых имеются три системы симметрически эквивалентных спиралей, в то время как структуры с $k = 1$ отсутствуют. Это можно объяснить тем, что в действительности форма

ТАБЛИЦА 4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ ПО ЦЕПОЧЕЧНЫМ СТРУКТУРНЫМ КЛАССАМ

Класс	ЦСК	Соединения	Вид спирали
1	$P2_1, Z' = 1(P_C 2_1)(\uparrow)$	2, 5-ДМФ, 2,5-ДХФ	2_1
2	$P2_1, Z' = 2(P_C 2_1)(\uparrow\downarrow)$	2,6-ДМФ	2_1
3	$C2/c, Z' = 4(P_C 2_1)(\uparrow\downarrow)$	ПХФ	2_1
4	$P2_1 2_1 2_1, Z' = 2(P_C 2_1)(\uparrow\downarrow)$	2,3-ДМФ, 2,6-ДХФ	2_1
5	$I4_1/a, Z' = 4(P_C 4_1)(\uparrow\downarrow)$	4-БФ, 3,4-ДХФ	4_1
6	$P3_1, Z' = 3(P_C 3_1)^3 (\uparrow\downarrow)$	2-МФ, 2,3-ДХФ	3_1
7	$P2_1, Z' = 2(P_C 1)(\perp)(\uparrow\downarrow)$	Ф	$[3_1]$
8	$P2_1/c, Z' = 8(P_C 1)^2(\uparrow\downarrow)$	3-МФ	$[3_1]$
9	$C2/c, Z' = 8(P_C 1)(\uparrow\downarrow)$	4-МФ (γ), 2,4-ДХФ	$[3_1]$
10	$P2_1/c, Z' = 2(P_C c)(\uparrow\downarrow)$	3,5-ДМФ, 4-ХФ (α)	c

цепей отличается от цилиндрической и симметрически неэквивалентные спирали могут лучше "подладиться" друг к другу, т.е. образовать более компактную упаковку.

Среди рассмотренных нами кристаллических производных фенола молекулярные цепи, упакованные лишь за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий, присутствуют в 16 структурах (табл. 4). Конечно, число этих структур слишком мало, чтобы более или менее полно представить многообразие упаковок, теоретически выведенных выше. Тем не менее представляет интерес сопоставить способы упаковки, встречающиеся в этих 16 структурах с результатами теоретического вывода.

В восьми структурах (цепочечные структурные классы 1–5 в табл. 4) цепи, содержащие СКВС, сохраняют собственную симметрию 2_1 или 4_1, при этом все цепи симметрически эквивалентны. Уже упоминавшиеся представители класса 6 – структуры 2-МФ и 2,3-ДХФ – единственный пример сохранения собственной симметрии цепей при отсутствии их эквивалентности. В кристаллических веществах, относящихся к классам 7–9, собственная симметрия цепей не сохраняется (наблюдается лишь более или менее хорошо выраженная псевдосимметрия $[3_1]$). Наконец, представители класса 10 сохраняют собственную симметрию цепей, однако здесь мы имеем дело со специфическими *X*-спиралями, которые содержат не винтовую ось, а плоскость скользящего отражения.

Подводя итоги, можно констатировать, что большинство реализующихся в кристаллических фенолах упаковок молекулярных цепей (классы 1–7) соответствуют теоретическому выводу, проведенному в настоящем разделе. Прочие структуры (классы 8–10) также можно получить путем априорного рассмотрения, если расширить исходные посылки теоретического вывода. Однако такой работе, по-видимому, должно предшествовать значительное расширение круга рассматриваемых структур.

3. Геометрические характеристики спиральных систем кооперативных водородных связей

Как уже было сказано, одномерная СКВС чаще всего представляет собой более или менее искаженную спираль с симметрией или псевдосимметрией n_1.

Чтобы связать геометрию СКВС с физическими свойствами кристалла, необходимо разработать систему параметров, достаточно полно и наглядно описывающих пространственное строение одномерной СКВС и цепочки молекул, содержащей такую систему.

На рис. 10 схематически изображена спираль сопряженных связей O–H . . . O типа 3_1 и показаны геометрические характеристики, которые описывают ее строение. Аналогичные характеристики можно использовать для системы с другими водородными связями и с другой симметрией. Последовательное описание геометрии спиральных СКВС удобно разбить на несколько этапов.

1. Сначала необходимо охарактеризовать расположение атомов O, которое определяется двумя параметрами: длиной водородной связи *R* и ша-

гом спирали h. Удобными параметрами являются также угол $\tau = \arcsin(h/R)$ и угол О–О–О, которые хотя и не являются уже независимыми, но весьма наглядно показывают: первый – насколько круто поднимается спираль, второй – насколько сближены сопряженные водородные связи. Если имеются отклонения от симметрии 3_1, то вместо величин R и h нужно воспользоваться двумя тройками параметров: R_1, R_2, R_3 и h_1, h_2, h_3.

2. Далее нужно учесть положение атомов Н. Длина связи О–Н характеризуется параметром r. Часто используется также расстояние d между атомом Н и акцепторным атомом О. Степень нелинейности водородной связи определяется углом φ = O(1)–H–O(2) или углом φ_1 = H–O(1)–O(2) (рис. 15). Чтобы окончательно зафиксировать положение атома Н,

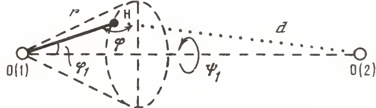


РИС. 15. Геометрические характеристики связи О–Н...О

к этому достаточно добавить угол ψ_1 между плоскостью O(1)–H–O(2) и соответствующей стенкой призмы, в которую вписана спираль из атомов О (плоскость O(1)–O(2)–O'(2) на рис. 10).

3. И наконец, для завершения описания спиральной СКВС остается охарактеризовать длину и направление связи, соединяющей атом О с заместителем. Чаще всего такая связь является связью О–С. Ее длина обозначается l_{CO}, а направление определяется углами Н–О–С и ϵ (ϵ – это угол наклона связи О–С к плоскости, перпендикулярной оси спирали).

В остальном описание цепочки молекул, содержащей СКВС, зависит от химической природы вещества. В случае кристаллических производных фенола представляет интерес охарактеризовать ориентацию бензольного кольца (для простоты будем считать его плоским шестиугольником). Чтобы зафиксировать положение плоскости кольца, достаточно указать значения углов φ_2 и ψ_2; первый из них – это угол наклона связи С–О к плоскости кольца, второй – угол наклона плоскости кольца к плоскости, перпендикулярной оси спирали. Наконец, размещение связей С–С в данной плоскости можно описать углом ψ_3 (см. рис. 10), который представляет собой отклонение отрезка, соединяющего противолежащие атомы С, от проекции связи С–О на плоскость кольца. Перечисленные параметры по большей части не приводятся в оригинальных работах, но, по-видимому, именно они наиболее наглядно характеризуют строение цепочечных молекулярных агломератов, содержащих СКВС. Мы использовали их для описания и сравнения геометрии спиральных цепочек, наблюдающихся в кристаллических фенолах, что потребовало выполнения соответствующих расчетов.

Геометрические характеристики спиральных СКВС, встречающихся в рассмотренных кристаллических веществах, приведены в табл. 5–7. В тех

ТАБЛИЦА 5

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИРАЛЬНЫХ СИСТЕМ КООПЕРАТИВНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА С МЕТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Соединение	Тип СКВС	Расстояния, Å		Углы, град				
		R	r	φ	τ	C–O–H	ϵ	ψ_2
Ф	$[3_1]$	2,67	0,92	(162)	(49)	107	9	69
2-МФ	3_1	2,75	(0,97)	(165)	46	113	(–1)	54
3-МФ	$[3_1]$	2,69	1,05	168	50	112	(–4)	59
4-МФ (γ)	$[3_1]$	2,65	–	–	(49)	–	(–2)	66
2,3-ДМФ	2_1	2,82	0,86	178	59	115	–7	41
2,5-ДМФ	2_1	2,80	0,96	139	61	117	18	42
2,6-ДМФ	2_1	2,80	0,98	148	53	110	–16	37
3,5-ДМФ	X	2,76	–	–	–	–	–	14

ТАБЛИЦА 6

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИРАЛЬНЫХ СИСТЕМ КООПЕРАТИВНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Соединение	Тип СКВС	Расстояния, Å		Углы, град				
		R	r	φ	τ	C–O–H	ϵ	ψ_2
1,2-ДОБ	$((4_1))$	2,81	0,81	((158))	((32))	109	38	47
1,3-ДОБ	$((4_1))$	2,72	0,99	171	((32))	113	((28))	62
1,4-ДОБ (α)	Особый	2,72	0,82	(166)	((9))	111	(50))	57
1,4-ДОБ (γ)	2_1	2,84	1,11	(160)	66	117	–2	56
1,2,3-ТОБ	3_1	2,77	0,71	–	–	–	–	–
1,3,5-ТОБ	$((6_1))$	2,75	(1,03)	(163)	((38))	110	((5))	88

ТАБЛИЦА 7

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИРАЛЬНЫХ СИСТЕМ КООПЕРАТИВНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

Соединение	Тип СКВС	Расстояния, Å		Углы, град				
		R	r	φ	τ	C–O–H	ϵ	ψ_2
4-ХФ (α)	X	2,78	–	–	(54)	–	((4))	51
4-БФ	4_1	2,84	1,06	176	63	104	2	86
2,3-ДХФ	3_1	2,77	–	–	29	–	–1	29
2,4-ДХФ	$[3_1]$	2,84	–	–	(27)	–	((–7))	27
2,5-ДХФ	2_1	2,76	–	–	62	–	15	43
2,6-ДХФ	2_1	3,06	–	–	58	–	2	49
3,4-ДХФ	4_1	2,72	–	–	21	–	22	23
3,5-ДХФ	2_1	2,69	–	–	53	–	–3	33
ПХФ	2_1	2,97	–	–	56	–	–2	45
ТХГХ	2_1	2,92	1,2	132	56	143	5	45
2-М, 3-БФ	2_1	2,78	0,74	144	57	121	5	38

случаях, когда в кристаллах присутствуют симметрически незквивалентные Н-связи, в таблицах указаны усредненные величины. При зтом если в однотипных геометрических характеристиках обнаруживается большой разброс (более 10°), то соответствующая величина заключена в скобки, а если разброс очень велик (более 20°), – то в двойные скобки.

В табл. 5–7 указан также тип спиральной СКВС. Из зтих данных видно, что чаще всего в кристаллических фенолах встречаются СКВС с симметрией 2_1, 3_1 (или с псевдосимметрией $[3_1]$) и 4_1, содержащие соответственно 2, 3 и 4 молекулы на период спирали. Изредка образуются сильно деформированные спирали, обозначаемые $((4_1))$ и $((6_1))$, где на период приходится 4 и 6 молекул соответственно; сюда относятся и уже описанные выше спирали типа *X*, обладающие характерной специфической формой (см. рис. 12) с четырьмя молекулами на период. Совершенно особое место занимает весьма зкзотическая спиральная СКВС в кристаллах α-модификации гидрохинона, сокращенно обозначаемой 1,4-ДОБ (α). Эта спираль (рис. 16) имеет кристаллографическую симметрию 3_1, но на ее период приходится 12 молекул. Из них три молекулы играют роль мостиков в пределах одной спирали, т.е. обеими гидроксильными группами участвуют в одной и той же СКВС. Примечательно, что в зтой же структуре присутствуют циклические гексамерные СКВС (такие гексамерные СКВС реализуются и в β-модификации гидрохинона).

Численные значения геометрических характеристик спиральных СКВС пока накоплены в недостаточном количестве, чтобы можно было выявить статистические закономерности и установить зависимость геометрии спирали от химической природы вещества. Тем не менее данные, приведенные в табл. 5–7, позволяют установить некоторые общие черты строения СКВС с учетом типа спирали.

Как видно из табл. 5–7, длина связи О–Н . . . О (расстояние *R*) меняется в широких пределах – от 2,65 до 3,06 Å. При зтом наблюдается характерное различие между спиралями типов 2_1 и 3_1 (или $[3_1]$):

Тип спирали	Число связей	$R_{ср}$	Среднеквадратичное отклонение	$R_{мин}$	$R_{макс}$
2_1	15	2,84	0,09	2,69	3,06
3_1 и $[3_1]$	24	2,73	0,07	2,63	2,89

Таким образом, Н-связи в СКВС типа 2_1 заметно длиннее, чем в СКВС типа 3_1, хотя и те и другие в среднем отнюдь не короче, чем несопряженные связи О–Н . . . О, для которых среднестатистическая длина найдена равной 2,72 Å [39]. Для спиралей других типов пока мы не располагаем данными, которые позволили бы сделать статистически достоверные заключения[4].

В численных значениях параметров r и φ наблюдается большой разброс. Скорее всего, зто связано в основном с неточным определением координат атомов водорода. В некоторых случаях большое отклонение угла φ

[4] В работе [40] было найдено, что расстояние О...Н в кооперативных Н-связях (1,805 Å) короче, чем в изолированных (1, 869 Å). Возможно, что упрочение Н-связей в результате кооперации проявляется именно в расстоянии О...Н, а не в расстоянии О...О.

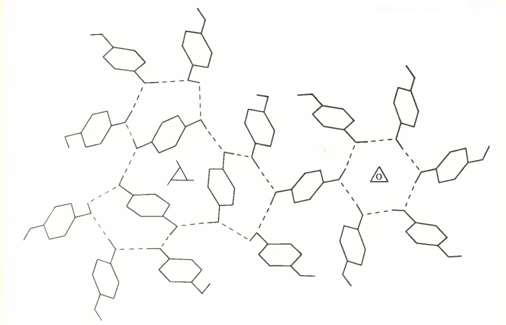


РИС. 16. Системы кооперативных Н-связей в α-модификации гидрохинона (1,4-ДОБ)

от 180° обусловлено образованием вилочных связей, о которых говорилось выше. Ясно, что для обнаружения закономерностей, проявляющихся в величинах r и φ, необходимо пользоваться только данными прецизионных исследований, в которых локализации атомов Н уделяется особое внимание. Пока такие данные очень немногочислены. Но даже те, которыми мы располагаем в настоящее время, позволяют констатировать малую дисперсию углов С–О–Н. Исключением является лишь молекула ТХГХ, в которой большое значение этого угла, возможно, связано с наличием вилочной Н-связи; последнее, естественно, объясняет и минимальное из имеющихся в табл. 5–7 значений угла φ. В прочих веществах, где локализованы атомы Н, углы С–О–Н заключены в диапазоне 104–121°, причем среднее значение равно 112° и среднеквадратичное отклонение от этой величины составляет 5°.

Для спиралей типа 2_1 характерно значение угла τ, близкое к 60° (средняя величина 57,5°). В спиралях типа 3_1 чаще всего встречаются значения τ, близкие к 50° (в среднем 48,5°), но известны и спирали с существенно меньшим шагом (29° в 2,3-ДХФ и 27° в 2,4-ДХФ). В двух известных случаях возникновения спирали типа 4_1 угол τ имеет два резко различающихся значения (63° в 4-БФ и 21° в 3,4-ДХФ).

Значения угла ϵ, как правило, невелики и не превышают 10°. Но известно несколько случаев существенного отклонения связей С–О от горизонтали. Особенно выделяются две аномальные спирали типа $((4_1))$ в 1,2-ДОБ и 1,3-ДОБ, фактически не имеющие даже приближенной симметрии 4_1 (ϵ = 38 и 28°). Большие отклонения угла ϵ от нулевого значения

характерны и для аномальной спирали типа $((6_1))$ в 1,3,5-ТОБ (здесь для трех симметрически независимых связей С–О ϵ = 65, –55 и 5°, хотя среднее значение этого угла оказывается небольшим). Наконец, большой величиной ϵ отличается описанная выше уникальная спираль в 1,4-ДОБ (α). Таким образом, значительные отклонения связей С–О от горизонтального положения – характерное свойство необычных спиралей, лишенных винтовой оси n_1 и плоскости скользящего отражения c.

Угол ψ_2, характеризующий наклон бензольного кольца по отношению к горизонтальной плоскости, в основном определяется требованиями упаковки цепей и меняется в весьма широком интервале. Однако в 21 случае из рассматриваемых 24 этот угол заключен в пределах от 27 до 69°. Особое место занимают структура 3,5-ДМФ, где расположение колец близко к горизонтальному, а также структуры 4-БФ и 1,3,5-ТОБ, где кольца почти параллельны оси спирали.

Таким образом, анализ данных, содержащихся в табл. 5–7, позволяет уловить некоторую зависимость геометрических характеристик спирали от типа СКВС. Но для окончательных заключений требуется существенно расширить круг объектов и дополнить анализ кристаллохимическими расчетами на основе системы ван-дер-ваальсовых радиусов, а возможно, и атом-атомных потенциалов.

Наиболее важный вопрос заключается в установлении зависимости типа спирали от химического строения соединения. Пока по этому поводу можно сказать следующее. Наличие лишь одной метильной группы, которая неспособна к образованию специфических межмолекулярных связей, не мешает образованию спирали типа 3_1, характерной для незамещенного фенола. Но если таких групп становится две, то для образования компактной упаковки более подходящими оказываются спирали типа 2_1 (см. табл. 5). Присутствие в молекуле двух или трех гидроксильных групп имеет своим следствием тенденцию к возникновению аномальных спиралей (см. табл. 6). Введение в молекулу двух или нескольких атомов галогенов обычно приводит к тому же результату, что и введение метильных групп – возникают спирали типа 2_1, но, конечно, возможность образования специфических контактов галоген–галоген в некоторых случаях существенно сказывается на структуре.

Рассмотренный материал показывает, что кристаллические структуры производных фенола – это удобные модельные системы, анализ которых, по-видимому, позволит изучить взаимосвязь строения кристаллического вещества и строения составляющих его молекул. Присутствующие в них СКВС облегчают эту задачу, поскольку во многом задают топологию структуры. Эта же важная особенность делает перспективным и другой аспект исследований – прогноз анизотропии физических свойств.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jeffrey G.A., Lewis L.* // Carbohyd. Res. 1978. Vol. 60. P. 179–182.
2. *Jeffrey G.A., Takagi S.* // Accounts Chem. Res. 1978. Vol. 11. P. 264–270.
3. *Allen F.H., Bellard S., Brice M.D.* et al. // Acta crystallogr. B. 1979. Vol. 35. N 10. P. 2331–2339.

4. *Заводник В.Е., Бельский В.К., Зоркий П.М.* // IV Всесоюз. совещ. по орган. кристаллохимии (15–19 мая 1984 г., Звенигород): Тез. докл. Черноголовка. 1984. С. 107.
5. *Заводник В.Е., Зоркий П.М., Кушников Ю.А., Бельский В.К., Засурская Л.А.*, // Там же. С. 108.
6. *Bois C.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28, N 1. P. 25–31.
7. *Bois C.* // Ibid. 1973. Vol. 29, N 5. P. 1011–1017.
8. *Bois C.* // Ibid. 1970. Vol. 26, N 12. P. 2086–2092.
9. *Perrin M., Thozet A.* // Cryst. Struct. Communs. 1974. Vol. 3. P. 661–664.
10. *Maze-Baudet M.* // Acta crystallogr. B. 1973. Vol. 29, N 3. P. 602–614.
11. *Neumann A., Gillier-Pandraud H.* // Ibid. N 5. P. 1017–1023.
12. *Antona D., Longchambon F., Vandenborre M.T., Becker P.* // Ibid. N 7. P. 1372–1376.
13. *Vandenborre M.T., Gillier-Pandraud H., Antona D., Becker P.* // Ibid. N 11. P. 2488–2492.
14. *Gillier-Pandraud H., Becker P., Longchambon F., Antona D.* // C. r. Acad. sci. C. 1972. Vol. 275, N 25. P. 1495–1498.
15. *Wunderlich H., Mootz D.* // Acta crystallogr. B. 1971. Vol. 27, N 8. P. 1684–1686.
16. *Bacon G.E., Jude R.J.* // Ztschr. Kristallogr. 1973. Bd. 138. S. 19–40.
17. *Wallwork S.C., Powell H.M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part II. 1980. P. 641–646.
18. *Lindeman S.V., Shklover V.E., Struchkov Yu.T.* // Cryst. Struct. Communs. 1980. Vol. 10. P. 1173–1179.
19. *Maartmann-Moe K.* // Acta crystallogr. 1966. Vol. 21, N 6, P. 979–982.
20. *Becker P., Brusset H., Gillier-Pandraud H.* // C. r. Acad. sci. C. 1972. Vol. 274, N 11. P. 1043–1046.
21. *Maartmann-Moe K.* // Acta crystallogr. 1965. Vol. 19, N 2. P. 155–157.
22. *Perrin M., Michel P.* // Acta crystallogr. B. 1973. Vol. 29, N 2. P. 253–258.
23. *Perrin M., Michel P.* // Ibid. P. 258–263.
24. *Perrin M., Rantsordas S., Thozet A.* // Cryst. Struct. Communs. 1978. Vol. 7, N 1. P. 59–62.
25. *Bavoux C., Thozet A.* // Ibid. 1976. Vol. 5, N 2. P. 259–263.
26. *Bavoux C., Perrin M.* // Ibid. 1979. Vol. 8, N 4. P. 847–850.
27. *Bavoux C., Perrin M.* // Acta crystallogr. B. 1973. Vol. 29, N 4. P. 666–668.
28. *Bavoux C., Michel P.* // Ibid. 1974. Vol. 30, N 8. P. 2043–2045.
29. *Bavoux C., Perrin M., Thozet A.* // Ibid. 1980. Vol. 36, N 3. P. 741–744.
30. *Bavoux C., Thozet A.* // Ibid. 1973. Vol. 29, N 11. P. 2603–2605.
31. *Sakurai T.* // Ibid. 1962. Vol. 15, N 11. P. 1164–1173.
32. *Sakurai T.* // Ibid. N 5. P. 443–447.
33. *Зоркий П.М.* // Физическая химия. Современные проблемы: Ежегодник. М.: Химия. 1982. С. 134–175.
34. *Kuleshova L.N., Zorkii P.M.* // Acta crystallogr. B. 1980. Vol. 36, N 11. P. 2113–2115.
35. *Зоркий П.М., Бельский В.К., Лазарева С.Г., Порай-Кошиц М.А.*, // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8, № 2. С. 312–316.
36. *Китайгородский А.И., Зоркий П.М.. Бельский В.К.* Строение органического вещества: Данные структурных исследований, 1929–1970. М: Наука. 1980. 648 с.
37. *Китайгородский А.И., Зоркий П.М.; Бельский В.К.* Строение органического вещества: Данные структурных исследований, 1971–1973. М.: Наука. 1982. 511 с.
38. *Зоркий П.М., Разумаева А.Е.* // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20, № 3. С. 463–466.
39. *Kuleshova L.N., Zorkii P.M.* // Acta crystallogr. B. 1981. Vol. 37, N 8. P. 1363–1366.
40. *Ceccarelli C., Jeffrey G.A., Taylor R.* // J. Mol. Struct. 1981. Vol. 70. P. 255–271.

УДК 548.737

СТРОЕНИЕ АМИНОАЛКИЛКАРБОНОВЫХ И АМИНОАЛКИЛФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ. РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Л.М. Школьникова, М.А. Порай-Кошиц и Н.М. Дятлова

Введение

Понятие комплексона за последние годы претерпело существенные изменения. Помимо классических полиаминополикарбоновых кислот, широко синтезируются и изучаются кислоты , содержащие и другие основные или, чаще, кислотные центры, способные к активному взаимодействию с металлами.

Из таких модифицированных комплексонов первое место по своей значимости занимают аминоалкилфосфоновые. Включение в молекулу комплексона фосфоновой группы, структурно-химические свойства которой существенно отличаются от аналогичных характеристик карбоксильной группы, приводит к значительному изменению строения и свойств упомянутых соединений. В частности, потенциальная возможность повышения координационной емкости (дентатности) фосфонового комплексона в принципе должна приводить к возрастанию координационной активности и, следовательно, к увеличению прочности соответствующих комплексов с металлами по сравнению с их карбоксилсодержащими аналогами.

Фосфорорганические комплексоны и комплексы металлов на их основе играют важную роль в решении различных задач не только науки, но и народного хозяйства. В качестве примера можно привести использование фосфорорганических комплексонов как лекарственных препаратов в медицине, для отмывки отложений в техническом оборудовании, для ингибирования процессов солеотложения и т.д.

Все сказанное выше свидетельствует о необходимости всестороннего физико-химического исследования этих соединений с целью установления зависимости их свойств от строения. Однако в структурном аспекте фосфорсодержащие комплексоны исследованы недостаточно. Лишь в последние годы опубликован ряд работ, посвященных анализу кристаллохимических и стереохимических особенностей их строения.

Настоящая работа ставит перед собой довольно ограниченную цель – сопоставить основные черты строения исследованных за последние годы аминоалкилкарбоновых и аминоалкилфосфоновых комплексонов, включая, естественно, и смешанные аминоалкилкарбоново-алкилфосфоновые кислоты[1]. Главное внимание будет уделено способности молекул этих сое-

[1] Далее в тексте для краткости мы будем пользоваться несколько условными терминами: аминокарбоновые (что уже общепринято) и аминофосфоновые или даже карбоновые и фосфоновые комплексоны, имея в виду, что во всех случаях роль основных центров выполняют атомы азота.

динений к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей и конформационным перестройкам молекул при комплексообразовании с металлами.

Список структурно исследованных карбоновых и фосфоновых комплексонов приведен ниже. В этом списке представлено 35 соединений: 18 моноаминных кислот, 2 кислые моноаминные соли, 12 ди- и триаминных кислот и 3 кислые диаминные соли. Из них 26 относятся к аминокарбоновым, 2 к смешанным аминокарбоново-фосфоновым и 7 к аминофосфоновым комплексонам. Из упомянутых кристаллических структур 22 расшифрованы в ИРЕА, одна в МГУ.

1. Общая характеристика строения аминокарбоновых и аминофосфоновых комплексонов

Анализ имеющихся структурных данных по комплексонам рассматриваемых типов обнаруживает ряд фундаментальных особенностей их строения.

1.1. Цвиттер-ионное строение комплексонов

Склонность аминокарбоновых комплексонов, как и вообще аминокислот, к бетаиновому строению в растворах надежно доказана многочисленными спектральными и потенциометрическими данными. Как показали структурные исследования, цвиттер-ионное строение комплексонов сохраняется и в кристаллах: молекулы содержат положительно заряженные узлы $\mathrm{R(R')\overset{+}{N}(A)H}$ и отрицательно заряженные узлы $\mathrm{-C\overset{\cdot\cdot O}{\underset{\cdot\cdot O}{}}^{-}}$. То же относится и к аминофосфоновым комплексонам; здесь отрицательно заряженным кислотным остатком является фосфонатная группа $\mathrm{-P(OH)\overset{\cdot\cdot O}{\underset{\cdot\cdot O}{}}^{-}}$. Повышенная кислотность фосфоновой группы по сравнению с карбоксильной заставляла предполагать, что в смешанных карбоново-фосфоновых комплексонах депротонированной должна быть фосфоновая, а не карбоксильная группа. Это нашло свое подтверждение при изучении спектров. В частности, в работе [30] при изучении ИК-спектров иминодиуксусной-монометилфосфоновой кислоты в растворе и для дейтеропроизводных в твердом состоянии было показано, что молекула этой кислоты имеет цвиттер-ионное строение

$$\mathrm{{}^{-}O_2P(OH)-CH_2-\overset{+}{N}H(CH_2COOH)_2}$$

Непосредственное доказательство именно такого строения смешанных комплексонов впервые было получено при рентгеноструктурном ис-

следовании этой кислоты, а также фосфонометилглицина [3]

$$\overset{O}{\underset{O}{\rangle}}\!\!{}^{-}\!\!\underset{\underset{OH}{|}}{P}-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N^{+}}}-CH_2-COOH.$$

Все дальнейшие структурные исследования как моно-, так и диаминных (и одного триаминного) комплексонов подтвердили эти результаты. Во всех случаях молекула содержит кватернизованный ("аммонийный") азот, несущий положительный заряд, и депротонированную кислотную группу: карбоксилатную в случае чисто карбоновых или смешанных карбоново-оксиэтильных и некоторых других комплексонов и фосфонатную в случае фосфоновых или смешанных карбоново-фосфоновых аминных комплексонов. Таким образом, выяснилось, что кристаллизация, как правило, не приводит к таутомерной перестройке молекул комплексонов, хотя образование системы межмолекулярных водородных связей в кристалле, в принципе, вполне допускает такую перестройку.

Первой из полиаминополиуксусных кислот диаминного ряда была структурно исследована этилендиаминтетрауксусная кислота [16, 17]. Это исследование показало, что молекула имеет симметричное бис-цвиттер-ионное строение: кватернизованы оба аминных азота и соответственно депротонированы две из четырех карбоксильных групп, по одной в каждой половине молекулы. Такое строение представлялось наиболее естественным, и на нем долгое время основывались модели других диаминных комплексонов аминокарбонового ряда. Однако дальнейшие структурные исследования [23, 24] показали, что в ряде случаев протонируется только один из двух атомов азота диаминокарбонового комплексона. В единственном пока структурно исследованном триаминном комплексоне — диэтилентриаминпентауксусной кислоте — кватернизованы два из трех атомов азота [23, 29], во всех четырех исследованных диаминофосфоновых комплексонах кватернизованы оба аминных узла. Принимая во внимание тот факт, что кислотность фосфоновой группы выше, чем карбоксильной, можно полагать, что такое бис-цвиттер-ионное строение присуще и другим диаминным полифосфоновым комплексонам.

Из сказанного следует, что во всех комплексонах, в которых на один атом азота приходится две или более карбоксильных группы, всегда присутствуют как депротонированные (далее карбоксилатные) $-C\overset{O}{\underset{O}{\langle}}{}^{-}$,

так и протонированные (карбоксильные) $-C\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}$ группы. Точно так же в комплексонах с двумя или более фосфоновыми группами при атоме азота присутствуют и фосфонатные $-\underset{\underset{OH}{|}}{P}\overset{O}{\underset{O}{\langle}}{}^{-}$, и фосфоновые $-\underset{\underset{OH}{|}}{P}\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}$

группы.

1.2. Образование внутримолекулярных циклов с водородными связями

Склонность кватернизованного (протонированного) азота к роли донора, а атомов кислорода депротонированных кислотных групп к роли акцептора в водородных связях хорошо известна. В кристаллах комплексонов всегда осуществляется разветвленная система водородных связей (далее также Н-связей). Однако структурные данные выявили существенное различие между их характером в аминокарбоновых и аминофосфоновых комплексонах. В первых аммонийный водород группировки R_3NH всегда участвует в образовании внутримолекулярных водородных связей (ВВС), причем, как правило, би- или трифуркатных [31]. Как следствие, молекула образует многочисленные внутримолекулярные циклы с водородными связями (Н-циклы) [23, 31], которые можно рассматривать как аналоги металлоциклов, типичных для комплексов металлов с анионами аминокарбоновых кислот. Би- и трифуркатность Н-связей означает сопряжение таких Н-циклов по связи N–H. Это, конечно, не исключает присутствия в структуре кристалла также и многочисленных межмолекулярных водородных связей (МВС), в том числе и межмолекулярной компоненты би- или трифуркатной связи с участием бетаинового протона.

Для кристаллов аминофосфоновых комплексонов образование таких Н-циклов менее типично [3], а в тех случаях, когда они осуществляются, сами водородные связи, по-видимому, существенно слабее водородных связей в аналогичных по составу аминокарбоновых комплексонах. Примеры будут приведены далее в тексте.

Здесь следует, правда, оговорить, что именно в контексте данной статьи подразумевается под термином "водородная связь". Как известно, представление о том, где лежит граница между водородной связью и обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействием, достаточно неопределенно. При анализе структурных данных чаще всего используется статистический критерий, предложенный Гамильтоном [32, 33], согласно которому в качестве Н-связи следует рассматривать взаимодействие A–H . . . O с расстояниями H . . . O, не превышающими 2,4 Å, и углом при атоме H, не меньшим 97°. Этот критерий, вообще говоря, относится лишь к обычным (не вилочным) межмолекулярным Н-связям, не стесненным суровыми стерическими требованиями, возникающими в пяти- или шестичленных Н-циклах, особенно при их сопряжении.

В Н-циклах, особенно би- и трифуркатных, углы при атоме H могут быть и меньшими, а расстояния H . . . O вследствие стерических затруднений и напряженности циклов – несколько увеличенными. Статистическая обработка структур большого числа различных соединений [34, 35] подтверждает, что ВВС обычно намного слабее, чем МВС. Для нас при анализе строения молекул комплексонов важно лишь то, куда отклонена связь

(связь C–O узла $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}\!\!-$ или связь P–O узла $-\underset{OH}{P}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}\!\!-$) – по направлению к атому H аммонийного узла комплексона или от него. Тем не менее критерий Гамильтона может служить опорной точкой для формального отделения более прочных ("настоящих") от менее прочных (чисто "контактных") водородных связей A–H . . . O.

1.3. Различие в строении аминокарбоновых и аминофосфоновых комплексонов

Склонность аминокарбоновых комплексонов к образованию внутримолекулярных би- и трифуркатных Н-циклов определяет большое сходство в общей конформации молекул таких комплексонов. Хотя сочетания Н-циклов в молекуле могут быть разными в соответствии с составом соединения, их конформация и взаимное расположение часто не претерпевают существенных изменений при переходе от одного комплексона к другому родственному комплексону [31]. В частности, двугранные углы между средними плоскостями соседних Н-циклов лежат в сравнительно узком интервале от 90 до 130° [36]. Как уже отмечалось выше, существует близкая аналогия между сочетаниями Н-циклов в аминокарбоновых комплексонах и металлоциклов в комплексонатах металлов на их основе.

Наоборот, отсутствие склонности к образованию внутримолекулярных Н-циклов в аминофосфоновых комплексонах как типичной черты их строения приводит к большому разнообразию конформаций молекул "многошарнирных" фосфоновых комплексонов. Для них конформация молекул в кристалле, скорее всего, определяется конкретными требованиями удобства (энергетики) образования системы межмолекулярных водородных связей. Поэтому, вероятно, не следует ожидать и близкой аналогии между строением комплексона и комплексоната металла на его основе.

Кроме того, не исключено, что сходство в составе разных аминофосфоновых комплексонов в сочетании с превалирующим воздействием межмолекулярных Н-связей может приводить к определенной аналогии в системах МВС их кристаллов, в частности к возникновению характерных Н-циклов, но уже не внутри-, а межмолекулярных [37].

Поскольку, впрочем, имеющийся на настоящий момент структурный материал по фосфоновым комплексонам очень ограничен, то говорить об этом еще рано. При описании кристаллических структур этих соединений на последующих страницах будет обращено внимание на отдельные детали, которые могут оказаться как типичными, так и случайными при дальнейшем изучении фосфоновых комплексонов.

2. Моноаминные комплексоны

Все структурно исследованные моноаминные комплексоны формально можно разделить на два класса: производные иминодиуксусной кислоты (H_2ida) и производные нитрилтриуксусной кислоты (H_3nta)

$$\mathrm{H_2\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)} \quad \text{и} \quad \mathrm{H{-}\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)_2}$$

H_2ida $\qquad$ H_3nta

по числу атомов водорода, связанных с атомом азота[2].

[2] Вообще говоря, если к комплексонам относить и аминокислоты типа $H_3N(CH_2)_nCOO^-$, то следовало бы выделить не два, а три класса: глицина, иминодиуксусной кислоты и нитрилтриуксусной кислоты.

В табл. 1 приведены названия, химические формулы и принятые в данной работе обозначения структурно исследованных моноаминных комплексонов. К первому классу относятся соединения I–VI, в число которых входят три кристаллических модификации иминодиуксусной кислоты (соединения IА, IБ, IВ) и одна соль, содержащая анион H_2ids^{2-}, ко второму классу относятся соединения VII–XVIII, в том числе одна соль, содержащая анион $Hnta^{2-}$.

ТАБЛИЦА 1

СОСТАВ И ОБОЗНАЧЕНИЕ СТРУКТУРНО ИССЛЕДОВАННЫХ МОНОАМИННЫХ КАРБОНОВЫХ И ФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Соединение	Название комплексона	Состав комплексона или аниона	Обозначение	Литература
		Комплексоны класса H_2ida		
IА IБ IВ	Иминодиуксусная кислота	$\mathrm{H_2\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)}$	H_2ida (модификации А, Б и В)	[1, 2]
II	Фосфонометилглицин	$\mathrm{H_2\overset{+}{N}(CH_2PO_3H^-)(CH_2COOH)}$	H_3phmg	[3]
III	Иминоди (метилфосфоновая) кислота	$\mathrm{H_2\overset{+}{N}(CH_2PO_3H^-)(CH_2PO_3H_2)}$	H_4idph	[4]
IV	Иминопропионовая-уксусная кислота	$\mathrm{H_2\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2CH_2COOH)}$	$H_2ipa \cdot 2H_2O$	[5]
V	Иминодиянтарная кислота	$\mathrm{H_2\overset{+}{N}[CH(COO^-)(CH_2COOH)][CH(COOH)(CH_2COOH)]}$	$H_4ids \cdot H_2O$	[6]
VI	Дигидроиминодисукцинат в $[Cu(H_2ids)(bipy)_2] \cdot 0{,}5fum \cdot 5H_2O$ (fum – фумаровая кислота)	$\mathrm{H_2\overset{+}{N}[CH(COO^-)(CH_2COOH)][CH(COO^-)(CH_2COO^-)]}$	H_2ids^{2-}	[7]
		Комплексоны класа H_3nta		
VII	Нитрилтриуксусная кислота	$\mathrm{H{-}\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)(CH_2COOH)}$	H_3nta	[8]

ТАБЛИЦА I (окончание)

Соединение	Название комплексона	Состав комплексона или аниона	Обозначение	Литература
VIII	Гидронитрилтриацетат в $Ca(Hnta) \cdot 2H_2O$	$H-\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COO^-)(CH_2COO^-)$	$Hnta^{2-}$	[9]
IX	Нитрилпропионовая-диуксусная кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)(CH_2CH_2COOH)$	H_3npda	[5]
X	β-Оксиэтилиминодиуксусная кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)(CH_2CH_2OH)$	β-H_2heida	[10]
XI	Диэтанолглицин	$H-\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OH)$	Hdeg	[11]
XII	Метилиминодиуксусная кислота	$H(H_3C)\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)$	H_2mida	[12]
XIII	Меркаптоэтиламинотриуксусная кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2COO^-)(CH_2COOH)(CH_2CH_2SCH_2COOH)$	$H_3meata \cdot H_2O$	[13]
XIV	Нитрилтрипропионовая кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2CH_2COO^-)(CH_2CH_2COOH)(CH_2CH_2COOH)$	H_3ntp	[14]
XV	Нитрилдипропионовая-уксусная кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2CH_2COO^-)(CH_2COOH)(CH_2CH_2COOH)$	H_3ndpa	[5]
XVI	Иминодиуксусная-моно (метилфосфоновая) кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2PO_3H^-)(CH_2COOH)(CH_2COOH)$	$H_4idamph$	[3]
XVII	Нитрилтри(метилфосфоновая) кислота	$H-\overset{+}{N}(CH_2PO_3H^-)(CH_2PO_3H_2)(CH_2PO_3H_2)$	H_6ntph	[15]
XVIII	Циклогексилиминоди (метилфосфоновая) кислота	$H(H_{11}C_6)\overset{+}{N}(CH_2PO_3H^-)(CH_2PO_3H_2)$	H_4cidph	[4]

Распределение между карбоновыми и фосфоновыми комплексонами, очень неравномерно: к первым относится 15 из 20 исследованных соединений, ко вторым – только пять.

В рассматриваемых моноаминных комплексонах внутримолекулярные Н-связи с участием атома (или атомов) водорода аммонийного узла могут быть лишь типа N–H . . . O. При образовании таких связей возникают Н-циклы различного строения в зависимости от природы функциональных групп, в них участвующих. Эти циклы и их условные обозначения[3] впервые даны в работе [29] и приведены на схеме 1.

Схема 1

1а 1б 1в 1г

1д 1е 1ж 1з

При замыкании связи N–H . . . O депротонированной (ионизированной) ацетатной группы образуется пятичленный глицинатный цикл 1*а*, а атомом O депротонированной пропионатной группы – шестичленный аланинатный цикл $1а_2$. При замыкании Н-связи на ацетатную группу CH_2COOH могут возникать два разных пятичленных Н-цикла, которые мы будем называть глициновым (1*б*) и изоглициновым (1*в*). Аналогично при участии пропионовой группы CH_2CH_2COOH образуются шестичленные аланиновый ($1б_2$) и изоаланиновый ($1в_2$) Н-циклы. Оксиэтильная ветвь создает пятичленный нитрилоксиэтильный Н-цикл (1*г*), а оксипропильная – шестичленный нитрилоксипропильный Н-цикл ($1г_2$). Участие в Н-цикле метилфосфонатных и метилфосфоновых групп приводит к возникновению Н-циклов еще четырех типов. Ионизированная метилфосфонатная группа создает нитрилметиленфосфонатный Н-цикл (1*д*) и нитрилметиленизофосфонатный Н-цикл (1*е*); нейтральная метилфосфоновая – нитрилметиленфосфоновый (1*ж*) и нитрилметиленизофосфоновый (1*з*) Н-циклы. Присутствие нескольких функциональных групп, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей, а также возможность участия $\geq\overset{+}{N}H$-группировки и в межмолекулярных водородных связях приводит к тому, что почти во

[3] Цифра 1 означает, что в цикле участвует один атом азота. В диаминных комплексонах (см. ниже) могут осуществляться Н-циклы с участием обоих атомов азота. Число метиленовых групп (*n*) в цикле указывается в подстрочном индексе (при *n* = 1 подстрочный индекс опускается), например при *n* = 2 обозначение для цикла будет $1а_2$.

всех случаях связи с участием атомов водорода аммонийного узла молекулы оказываются би- или трифуркатными. Естественно, что наличие двух атомов Н у азота в комплексонах класса H_2ida и только одного в комплексонах класса H_3nta существенно влияет на общую схему строения комплексона.

2.1. Строение комплексонов класса иминодиуксусной кислоты H_2ida

Строение самой H_2 ida в кристаллических модификациях А и В аналогично (рис. 1,*а*): каждый атом водорода образует по одному Н-циклу – один типа 1*а*, второй типа 1*б* (см. схему 1). Водородные связи обоих атомов Н бифуркатны за счет межмолекулярных компонент N–H . . . O (табл. 2).

Схему Н-связей одного из атомов водорода можно обозначить в виде 1*а*-МВС, второго – в виде 1*б*-МВС. Переход от H_2 ida (модификации А и В) к H_3phmg не меняет картины: лишь карбоксилатная группа COO^- заменяется на фосфонатную PO_3H^-. Соответственно бифуркатные Н-связи следует обозначить как 1*д*-МВС и 1*б*-МВС. Однако дальнейший переход от H_3phmg к H_4idph, т.е. замена также и второй кислотной группы COOH на фосфоновую PO_3H_2, существенно меняет ситуацию (рис. 1,*б*): молекула сохраняет лишь один Н-цикл с участием фосфоновой группы: связь первого атома Н при атоме N бифуркатная (цикл 1*з*-МВС). Вторая – фосфонатная группа Н-цикла не образует; второй аммонийный атом водорода участвует лишь в МВС.

Переход от H_2 ida к H_2 ipa, т.е. замена протонированной ацетатной группы CH_2COOH на пропионовую CH_2CH_2COOH, приводит к почти аналогичной перестройке молекулы. Здесь тоже сохраняется только один Н-цикл, но на этот раз не с нейтральной, а с ионизированной кислотной ветвью CH_2COO^-. Бифуркатная связь относится к типу 1*а*-МВС; второй атом водорода при атоме N участвует лишь в образовании МВС.

Совсем иное строение системы водородных связей характерно для устойчивой модификации H_2 ida (Б) по сравнению с менее устойчивыми (А и В). Строение обеих независимых молекул H_2 ida (1Б′ и 1Б″) в этой модификации однотипно (см. рис. 1,*в*). Протонированная ацетатная группа CH_2COOH разворачивается как вокруг связи N–CH_2, так и вокруг связи CH_2–C таким образом, что уже не карбонильный, а оксогидридный атом О этой группы сближается с аммонийными атомами водорода, причем с обоими сразу. В результате один из атомов водорода образует два Н-цикла (1*а* и 1*в*), второй – один Н-цикл (1*в*). Каждый атом Н участвует и в межмолекулярной Н-связи. Связь одного из них, следовательно, трифуркатная (типа 1*а*-1*в*-МВС), а второго бифуркатная (1*в*-МВС).

Из приведенных данных видно, что молекулы комплексонов класса H_2 ida довольно разнообразны по строению. Причина этого заключается в том, что внутримолекулярные Н-связи в этих комплексонах очень слабы (см. ниже), они относятся к типу чисто контактных. В этих условиях молекулы легко меняют свою конформацию для создания наиболее выгодной системы МВС. Именно этим, вероятно, определяется существование трех разных кристаллических модификаций H_2 ida.

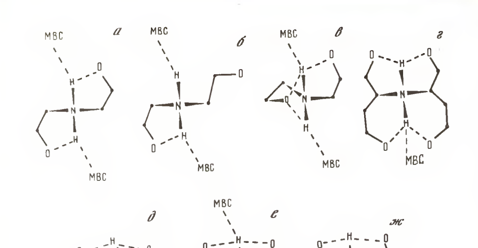


РИС. 1. Схемы строения молекул и анионов моноаминных комплексонов

а – H_2ida (A). 1*а*-МВС, 1*б*–МВС; H_2ida (B): 1*а*-МВС, 1*б*-МВС; H_3phmg: 1*д*-МВС, 1*б*-МВС; *б* – H_4idph: 1з-МВС, МВС; H_2ipa: 1*а*-МВС, МВС; *в* – H_2ida (Б, Б′); 1*а*-1*в*-МВС, 1*в*-МВС; *г* – H_4ids: 1*а*-1*б*, $1б_2$-$1б_2$ – МВС; H_2ids^{2-}: 1*а*-1*а*, $1а_2$-$1б_2$; *д* – $Hnta^{2-}$: 1*а*-1*а*-1*а*; H_3npda: 1*а*-1*б*-$1б_2$; β-H_2heida: 1*а*-1*в*-1*г*; Hdeg: 1*а*-1*г*-1*г*; *е* – H_2mida: 1*а*-1*б*-МВС; H_4idamph: 1*б*-1*в*-МВС; H_6ntph: 1*д*-1*ж*-МВС; *ж* – H_3meata: 1*а*-1*б*; H_3nta: 1*а*-1*б*; H_3ntp: $1а_2$-$1б_2$; H_3ndpa: $1а_2$-1*б*

Несколько особняком от рассмотренных выше соединений стоит иминодиянтарная кислота H_4ids. В молекуле этой кислоты так же, как и в H_2ida, кватернизованный атом N связан с двумя атомами водорода. Но существенное отличие заключается в том, что каждая из двух ветвей – сукциновая и сукцинатная – включает по две функциональные группы COOH (или COO^-), занимающие α- и β-положение по отношению к атому N. Расшифровка структуры H_4ids показала, что и эта молекула имеет бетаиновое строение и что депротонируется одна из α-карбоксигрупп (см. рис. 1,*г*) в соответствии с более высокой кислотностью протонированной ацетатной группы по сравнению с пропионовой.

При этом, как видно из рис. 1,*г*, один из атомов водорода взаимодействует с двумя β-карбоксигруппами, в результате чего образуются шестичленные циклы типа $1б_2$, а второй – с двумя α-карбоксигруппами с образованием двух пятичленных циклов типа 1*а* и 1*б*. Внутримолекулярные взаимодействия N–H...O в шестичленных циклах слабее, чем в пятичленных (расстояния H...O 2,50 и 2,39 Å в шестичленных циклах $1б_2$ и 2,02 и 2,14 Å в пятичленных циклах 1*а* и 1*б*). Непрочность внутримолекулярных Н-связей первого атома водорода компенсируется образованием межмолекулярной Н-связи (H...O 2,33 Å). Водородная связь с участием этого атома – трифуркатная ($1б_2$-$1б_2$-МВС), а с участием второго атома – бифуркатная (1*а*-1*б*).

ТАБЛИЦА 2

ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ N–H...O В СТРУКТУРАХ МОНОАМИННЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Соединение	Комплексон	Обозначение Н-цикла или МВС	Геометрия связи N–H...O*				Блоки Н-связей
			Расстояние, Å			Угол N–H...O, град	
			N–H	H...O	N...O		
IA	H_2ida**	1*а*	0,93(2)	2,16(3)	2,675(2)	114(2)	1*а*-МВС
		МВС	0,93(2)	1,99(2)	2,674(2)	149(2)	
		1*б*	0,93(3)	2,63(3)	2,733(2)	86(2)	1*б*-МВС
		МВС	0,93(2)	1,96(3)	2,807(2)	151(2)	
IБ	H_2ida** (IБ′)	1*а*	1,10(6)	2,52(5)	2,652(6)	85(6)	1*а*-1*в*-МВС
		1*в*	1,10(6)	2,37(6)	2,657(6)	93(5)	
		МВС	1,10(6)	1,80(6)	2,880(7)	163(6)	
		1*в*	0,77(6)	2,39(5)	2,657(6)	102(6)	1*в*-МВС
		МВС	0,77(6)	2,00(6)	2,750(5)	161(5)	
	H_2ida** (IБ″)	1*а*	0,93(6)	2,60(6)	2,675(5)	84(5)	1*а*-1*в*-МВС
		1*в*	0,93(6)	2,58(6)	2,669(5)	85(6)	
		МВС	0,93(6)	1,90(6)	2,840(6)	180(6)	
		1*в*	0,86(6)	2,49 (6)	2,669(5)	93(6)	1*в*-МВС
		МВС	0,86(6)	2,00(5)	2,750(5)	161(6)	
1В	H_2ida**	1*б*	0,98(3)	2,44(4)	2,698(3)	95(3)	1*в*-МВС
		МВС	0,98(3)	1,81(3)	2,781(3)	171(3)	
		1*б*	0,95(3)	2,45(4)	2,664(3)	92(3)	1*б*-МВС
		МВС	0,95(3)	1,91(4)	2,812(3)	157(3)	
II	H_3phmg	1*б*	0,94(2)	2,59(2)	2,761(1)	90(1)	1*б*-МВС
		МВС	0,94(2)	1,95(2)	2,818(1)	158(2)	
		1*д*	0,86(2)	2,77(2)	2,998(1)	97(2)	1*д*-МВС
		МВС	0,86(2)	1,93(2)	2,733(1)	154(2)	

III	H_4idph	1з	0,86(5)	2,53(5)	2,853(4)	103(3)	1з-МВС
		МВС	0,86(2)	2,12(5)	2,884(4)	149(4)	
		МВС	0,84(5)	1,89(3)	2,708(4)	165(5)	МВС
IV	H_2ipa · $2H_2O$	1а	0,80(6)	2,40(6)	2,631(5)	98(4)	1а-МВС
		МВС	0,80(6)	2,01(6)	2,787(5)	163(5)	
		МВС	1,02(6)	1,87(6)	2,813(6)	153(5)	МВС
V	H_4ids · H_2O	1а	1,10(10)	2,02(10)	2,629(12)	110(6)	1а-1б
		1б	1,10(10)	2,14(9)	2,623(11)	102(6)	
		1б$_2$	0,89(8)	2,50(8)	2,896(11)	108(6)	
		1б$_2$	0,89(8)	2,39(8)	2,965(10)	123(6)	1б$_2$-1б$_2$-МВС
		МВС	0,89(8)	2,33(8)	3,087(10)	143(7)	
VI	H_2ids^{2-}	1а	1,06	2,31	2,69	99	1а-1а
		1а	1,06	2,06	2,68	115	
		1а$_2$	0,96	1,97	2,70	131	1а$_2$-1б$_2$
		1б$_2$	0,96	2,29	2,92	130	
VII	H_3nta	1а		2,14	2,63		1а-1б
		1б		2,26	2,68		
VIII	$Hnta^{2-}$	1а	0,91	2,26	2,769	11,52	
		1а	0,91	2,29	2,670	104,9	1а-1а-1а
		1а	0,91	2,35	2,702	103,0	
IX	H_3npda	1а	1,02(4)	2,13(4)	2,680(4)	111(3)	
		1б	1,02(4)	2,27(4)	2,736(4)	106(3)	1а-1б-1б$_2$
		1б$_2$	1,02(4)	2,50(4)	3,097(4)	117(3)	
X	β-H_2heida	1а	0,84(3)	2,27(3)	2,654(3)	100(2)	
		1в	0,84(3)	2,40(3)	2,679(3)	101(2)	1а-1в-1г
		1г	0,84(3)	2,21(2)	2,688(4)	116(2)	
XI	H deg**	1а	0,85	2,19	2,670	116	
		1г	0,85	2,31	2,743	112	1а-1г-1г
		1г	0,85	2,31	2,738	111	

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Соединение	Комплексон	Обозначение H-цикла или МВС	Геометрия связи N–H...O*				Блоки H-связей
			Расстояние, Å			Угол N–H...O, град	
			N–H	H...O	N...O		
XII	H_2mida	1*а*	0,98(2)	2,15(2)	2,651(2)	110(2)	1*а*-1*б*-МВС
		1*б*	0,98(2)	2,46(2)	2,739(2)	97(1)	
		МВС	0,98(2)	2,06(2)	2,856(2)	138(2)	
XIII	H_3meata · H_2O	1*а*	0,89(3)	2,26(3)	2,663(3)	107(3)	1*а*-1*б*
		1*б*	0,89(3)	2,26(3)	2,678(3)	108(3)	
XIV	H_3ntp	1$а_2$	1,02(4)	2,11(4)	2,803(4)	123(3)	1$а_2$-1$б_2$
		1$б_2$	1,02(4)	2,31(4)	3,003(4)	124(3)	
XV	H_3ndpa	1$а_2$	0,85(7)	2,11(7)	2,788(7)	137(6)	1$а_2$-1*б*
		1*б*	0,85(7)	2,23(7)	2,658(7)	111(6)	
XVI	H_4idamph	1*б*	0,85(6)	2,38(6)	2,737(5)	106(5)	1*б*-1*в*-МВС
		1*в*	0,85(6)	2,44(6)	2,709(5)	100(5)	
		МВС	0,85(6)	1,99(6)	2,763(4)	151(6)	
XVII	H_6ntph**	1*д*	0,94	2,66	3,160	114	1*д*-1*ж*-МВС
		1*ж*	0,94	2,48	2,858	104	
		МВС	0,94	2,02	2,842	144	
XVIII	H_4cidph	МВС	0,79(3)	1,91(3)	2,697(3)	171(3)	

* Погрешности даны там, где они приводятся в оригинальной работе; ** расчет геометрии ВВС и некоторых МВС для этого комплексона проведен авторами настоящей статьи.

Структурное исследование смешанно-лигандного комплекса меди с анионом H_2ids^{2-} состава $[Cu(H_2ids)(bipy)_2] \cdot 0,5 fum \cdot 5H_2O$, где fum – фумаровая кислота, показало, что анион H_2ids^{2-}, координируемый медью монодентатно через один из атомов O, сохраняет бетаиновое строение (см. габл. 1). Сохраняется и вилочный характер внутримолекулярных Н-связей, причем их организация в анионе полностью повторяет найденную в кислоте: один из двух атомов водорода образует два пятичленных, второй – два шестичленных Н-цикла. Меняется лишь относительная прочность циклов. Каждый из двух атомов Н участвует в образовании одного прочного и одного непрочного Н-циклов: расстояние H...O в пятичленных циклах [с участием атома H(1)] – 2,06 и 2,31Å, в шестичленных [с участием атома H(2)] – 1,97 и 2,29 Å.

В молекуле H_4ids и анионе H_2ids^{2-} оба атома углерода в α-положении асимметричны. Замыкание обоих шестичленных циклов на один атом водорода и обоих пятичленных на другой означает, что и в кислоте и в медной соли мы имеем дело с *мезо*-формой комплексона, хотя в принципе вполне могла бы осуществляться и хиральная форма с замыканием на каждый атом водорода по одному пятичленному и одному шестичленному циклу [6].

2.2. Строение комплексонов класса нитрилтриуксусной кислоты H_3nta

Отсутствие в моноаминных комплексонах класса H_3nta второго атома водорода при азоте на первый взгляд должно привести к увеличению числа кислотных ветвей, не участвующих в образовании Н-циклов. В действительности, однако, в аминокарбоновых комплексонах (комплексонах без участия фосфоновых групп) происходит как раз обратное. На единственный бетаиновый водород замыкаются либо все три, либо по крайней мере две кислотные ветви.

В анионе $Hnta^{2-}$ в комплексе Ca(Hnta) · $2H_2O$ (VIII), а также в молекулах нитрилпропионовой-диуксусной (H_3npda), β-оксиэтилиминодиуксусной (β-H_2heida) кислот и диэтанолглицина (Hdeg) на бетаиновый атом водорода замыкаются все три ветви (см. рис. 1, *д*).

В анионе $Hnta^{2-}$ все три ветви – карбоксилатные; трифуркатный блок имеет символ 1*a*-1*a*-1*a*. В молекуле H_2npda так же, как и в H_2 ipa, цвиттер-ионное строение осуществляется за счет ацетатной, а не пропионовой ветви, так как кислотность группы CH_2COOH выше, чем CH_2CH_2COOH. Трифуркатный блок в H_3npda имеет вид 1*a*-1*б*-1*б*$_2$. В соединениях β-H_2heida и Hdeg ионизированы, естественно, ацетатные ветви. При замене двух карбоксилатных ветвей на β-оксиэтильные (соединение Hdeg) трифуркатный блок будет иметь строение 1*a*-1*г*-1*г*, а замена лишь одной из них (соединение β-H_2heida) приводит к несколько неожиданному дополнительному эффекту: группа CH_2COOH разворачивается на 180° вокруг связи CH_2–C и вместо глицинового цикла образуется изоглициновый, т.е. трифуркатный блок будет иметь символ уже 1*a*-1*в*-1*г*.

Группу комплексонов класса H_3nta, содержащих в своих молекулах только два сопряженных Н-цикла (см. рис. 1, *е*), возглавляет метилиминодиуксусная кислота (H_2mida). В этом соединении метильная группа

не участвует в образовании Н-связей. В связывании бетаинового водорода участвуют только группы CH_2COO^- и CH_2COOH, а также межмолекулярная компонента (связь трифуркатная – 1*а*-1*б*-МВС). Почти такое же строение имеет и H_2meata. Хотя функциональная группа $CH_2CH_2SCH_2COOH$ и способна к Н-связыванию, возникновение восьмичленного внутримолекулярного цикла в данном случае, по-видимому, стерически слишком затруднено или энергетически относительно невыгодно. Эта функциональная группа участвует лишь в МВС. Связь бетаинового водорода в H_3meata бифуркатная, типа 1*а*-1*б*, в этом соединении в отличие от H_2mida в образовании МВС он не участвует (см. рис. 1, *ж*).

До сих пор мы не рассматривали (среди перечисленных выше аминокарбоновых комплексонов класса H_3nta) саму нитрилтриуксусную кислоту, ее пропионовый аналог H_3ntp, а также смешанную кислоту с двумя пропионовыми и одной ацетатной кислотными группами H_3ndpa. Несколько неожиданным оказался тот факт, что во всех этих трех кислотах одна из протонированных карбоксильных ветвей не участвует в образовании внутримолекулярных Н-связей, предпочитая межмолекулярные. Бетаиновый атом азота образует только два Н-цикла и не участвует в МВС; Н-связи во всех трех молекулах остаются бифуркатными. В H_3nta блок имеет структуру 1*а*-1*б*, в H_3ntp – $1a_2$-$1б_2$. А вот в H_3ndpa, как показало структурное исследование, наблюдается еще одно неожиданное отклонение от привычного представления о строении молекул комплексонов: в молекуле этой кислоты депротонирована не ацетатная, а одна из пропионовых ветвей. Как и следовало ожидать, именно она (вместе с протонированной ацетатной группой) участвует в циклообразовании; блок имеет структуру $1a_2$-1*б*. Правда, в кристалле пропионатная группа $CH_2CH_2COO^-$ образует очень прочную МВС с протонированной ацетатной группой CH_2COOH соседней молекулы. Поэтому не исключено, что в растворе протон с ацетатной группы мигрирует на пропионатную, перестраивая систему ВВС по типу 1*а*-$1б_2$ [5].

В целом же наблюдаемое разнообразие сочетаний Н-циклов в кристаллах столь родственных соединений, как H_3nta, H_3npda, H_3ndpa и H_3ntp, возможно означает, что и в этой группе соединений, как и в классе H_2ida (несмотря на более высокую прочность Н-связей – см. ниже), структура молекул в кристалле в значительной мере зависит от тонких нюансов общей организации кристаллической структуры при незначительном изменении состава функциональных групп, и заставляет предполагать, что в растворе возможно сосуществование различных конформеров, имеющих разное число Н-циклов в молекулах. Последнее надлежит проверить физико-химическими методами исследования их водных растворов.

Строение молекул H_3nta и H_3ntp однотипно. Однако сопоставление кристаллических структур этих двух соединений выявляет и обратную зависимость способа упаковки от геометрических параметров одинаково построенных молекул. Введение дополнительной метиленовой группы в каждую алкилкарбоксильную группу (как в участвующие в образовании циклов, так и в свободную) существенно влияет на кристаллическую структуру; полностью изменяется и способ упаковки молекул и вся система межмолекулярных Н-связей О–Н. . . О (связь N–H в обоих случаях в МВС не участвует) [14].

Рассмотрим теперь те структурно исследованные моноаминные комплексоны класса H_3nta, в состав которых входят алкилфосфоновые группы. Их немного — всего три. При замене одной из карбоксильных групп на фосфоновую в иминодиуксусной-монометилфосфоновой кислоте ($H_4idamph$) так же, как и в самой H_3nta, в молекуле образуются только два Н-цикла, оба за счет карбоксильных групп: один — глицинового, второй — изоглицинового типа с дополнением межмолекулярной Н-связью, т.е. с образованием блока 1*б*-1*в*-МВС. Метилфосфонатная группа, несмотря на то что именно она депротонирована, во внутримолекулярном Н-связывании не участвует. Примерно к такому же результату приводит и замена всех трех карбоксильных групп на фосфоновые. В молекуле нитрилтри(метилфосфоновой) кислоты (H_6ntph) также образуются лишь две из трех возможных ВВС: одна с ионизированной (фосфонатной) группой PO_3H^-, вторая с неионизированной PO_3H_2 через фосфонильный атом кислорода. Кроме того, атом водорода участвует и в межмолекулярной Н-связи, в результате образуется блок 1*д*-1*ж*-МВС.

Структурных данных по промежуточному смешанному комплексону — иминоуксусной-ди(метилфосфоновой) кислоте, к сожалению, пока не имеется. Но замена ацетатной группы на неактивную циклогексильную в циклогексилиминоди(метилфосфоновой) кислоте (H_2cidph) приводит к очень существенному изменению структуры молекулы: в ней не возникает ни одного Н-цикла. Обе активные группы — фосфонатная и фосфоновая, — так же как и бетаиновый атом водорода, участвуют только в МВС. Можно не сомневаться, что такая радикальная перестройка, по крайней мере частично, связана с блокирующим действием довольно большой по размеру циклогексильной группы.

Подводя общий итог всему сказанному, можно указать на два очевидных факта:

1. Аминокарбоновые комплексоны класса H_2 ida менее склонны к образованию Н-циклов, чем аналогичные комплексоны класса H_3nta.

2. Фосфоновые группы менее склонны к образованию ВВС (более склонны к образованию МВС), чем карбоксильные или оксиэтильные.

Оба этих заключения связаны с различием в прочности внутрициклических водородных связей в разных соединениях, к анализу которых мы и переходим.

2.3. Сопоставление внутримолекулярных водородных связей в комплексонах класса H_2ida и H_3nta

В табл. 2 приведены геометрические характеристики Н-циклов в молекулах всех рассмотренных моноаминных комплексонов.

Сравним прежде всего Н-связи в глицинатных, глициновых и изоглициновых циклах в соединениях, относящихся к классу H_2 ida, и в соединениях, относящихся к классу H_3nta. В четырех независимых молекулах трех модификаций H_2 ida расстояния Н. . .О в циклах 1*а*, 1*б* и 1*в* лежат в пределах 2,37–2,63 Å, а углы при атомах Н в интервале 84–95°. Внутримолекулярные Н-связи здесь явно ослаблены и относятся к типу просто контактных. (Единственное исключение представляет собой цикл 1*а* в

неустойчивой модификации А: Н. . .О 2,16 Å, угол при Н 114°.) Ослаблены Н-связи и в цикле 1*а* в H_2 ipa (2,40 Å и 98°), и в цикле 1*б* в H_3phmg (2,59 Å и 90°). Ослаблены также две из четырех Н-связей в H_4 ids и в анионе H_2 ids^{2-}.

В соединениях, относящихся к классу H_3nta, водородные связи в глицинатных, глициновых и изоглициновых Н-циклах явно существенно прочнее: расстояния Н. . .О лежат в интервале 2,13–2,46 Å, а углы при атоме Н – в интервале 97–116°. В число этих соединений входят также те, которые помимо групп CH_2COO^- или CH_2COOH, содержат и такие функциональные группы R, как CH_2CH_2COOH, $CH_2CH_2SCH_2COOH$, CH_2CH_2OH, $CH_2PO_3H^-$, $CH_2PO_3H_2$, причем последние могут как участвовать, так и не участвовать в образовании ВВС. Поскольку укорочение внутримолекулярных Н-связей с карбоксильными и карбоксилатными группами при переходе от соединений класса H_2ida к соединениям класса H_3nta не зависит от природы сопутствующих функциональных групп R, то причиной ослабления Н-связей в H_2 ida и ее аналогах может быть либо сам факт увеличения числа атомов водорода (при одном и том же атоме N), участвующих в водородных связях, либо более высокая конкурентоспособность межмолекулярных водородных связей, в этом случае менее строго лимитируемых по углу N–H. . .O [36, 37]. Первый фактор представляется более важным, поскольку эффективный положительный заряд на отдельном атоме водорода

в узле $R_2\overset{+}{N}H_2$ в принципе должен быть ниже, чем в узле $R_3\overset{+}{N}$–H.

Аналогичное мнение было высказано в работе [38]. Дополнительным подтверждением этого может служить тот факт, что в простейших аминокислотах – глицине [39], L-α-аланине [40] и β-аланине [41],

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \qquad H_3\overset{+}{N}-CH(CH_3)-COO^- \qquad H_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-COO^-,$$

молекулы которых также имеют бетаиновое строение, внутримолекулярные Н-связи вообще не образуются.

2.4. Параметры внутримолекулярных водородных связей различных функциональных групп в комплексонах класса H_3nta

Сопоставим теперь геометрические характеристики водородных связей в Н-циклах разного типа в соединениях класса H_3nta. Данных по циклам типа 1*а* и 1*б* сравнительно много. В циклах типа 1*а* расстояния Н. . .О лежат в пределах 2,13–2,35 Å, углы при атоме Н – в интервале 100–116°, в циклах типа 1*б* – соответственно в интервалах 2,26–2,46 Å и 97–111°. Данных по циклам 1*в* и 1*г* значительно меньше. Соответствующие параметры для циклов 1*в*: 2,40–2,44 Å и ~100°, а для циклов 1*г*: 2,21–2,31 Å и 111–116°. Из этих данных можно заключить, что депротонированные груп-

пы CH_2COO^- создают в среднем более прочные Н-циклы, чем протонированные CH_2COOH. Ярким свидетельством этого является и различие в строении молекулы H_3nta и аниона $Hnta^{2-}$: депротонизация групп CH_2COOH приводит к замыканию третьего Н-цикла – замене бифуркатной связи *1а-1б* на трифуркатную *1а-1а-1а*. Что касается различия в прочности циклов типа *1б*, *1в* и *1г*, то принимая во внимание недостаточность статистики, а также относительно низкую точность локализации атомов водорода, можно сделать лишь предположительное заключение о том, что изоглициновые циклы *1в* в среднем слабее, чем глициновые *1б*, а нитрилоксиэтильные циклы *1г* имеют примерно такую же прочность, что и глициновые *1б*. Первое из этих заключений подтверждается и относительно редким возникновением изоглициновых циклов по сравнению с глициновыми. Промежуточное по прочности положение цикла *1г* (между *1а* и *1в*) подтверждается сопоставлением расстояний Н. . .О в отдельных структурах. Так, в Hdeg основным акцептором водорода выступает атом О группы CH_2COO^-, тогда как атомы О двух групп CH_2CH_2OH выступают лишь в качестве сравнительно слабых дополняющих компонент трифуркатной связи. С другой стороны, в структуре β-H_2heida Н-связь в цикле *1г* значительно прочнее, чем в цикле *1в*.

Оба заключения – о большей прочности Н-связи в цикле *1б* по сравнению с *1в* и о промежуточной прочности связи в цикле *1г* между *1а* и *1в* – представляются логичными исходя и из общих соображений о различии в концентрации *п*-электронной плотности на карбонильном и оксогидридном атомах кислорода группы CH_2COOH и на гидроксильном атоме О группы CH_2CH_2OH. Впрочем, не исключено, что слишком детальное обсуждение относительной "силы" внутримолекулярных Н-связей вообще не вполне корректно, поскольку прочность таких связей должна в большой степени зависеть и от системы конкурирующих межмолекулярных Н-связей, далеко не идентичных в разных кристаллах.

Данных по циклизующим фосфонатным и фосфоновым группам почти так же мало, как и по оксиэтильным. Но цифры достаточно убедительны. В H_4idamph и H_4cidph метилфосфонатные и метилфосфоновые группы в циклообразовании вообще не участвуют, в фосфонометилглицине (H_3phmg) в цикле типа *1д* расстояние Н. . .О равно 2,77 Å, в иминоди(метилфосфоновой) кислоте (H_3idph) в цикле типа *1з* оно равно 2,53 Å, в нитрилтриметилфосфоновой кислоте (H_6ntph) в цикле *1ж* – 2,48 Å, в цикле *1д* – 2,66 Å. Все они превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н (1,17 Å) и О (1,40 Å) или близки к ней. Такое превышение реальных контактов по сравнению с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов на величину до ~0,2 Å, судя по статистическим данным, вполне возможно (попадает на кривую дисперсии ван-дер-ваальсовых контактов). С этих позиций спорно лишь включение в список контактов расстояния Н. . .О, равного 2,77 Å, в H_3phmg[4].

В целом, основываясь на относительной склонности к образованию Н-связей (частота появления в условиях конкуренции) и на статистике

---

[4] Впрочем, если провести нормализацию связи N–Н к значению 1,03 Å (как это сделано в работе [35]), то расстояние Н. . .О сократится до 2,62 Å.

расстояний Н. . .О, группировки, которые содержат атомы кислорода, выполняющие функцию акцептора Н-связей N–Н. . .О, представляется возможным расположить в ряд

$$COO^-_{O^{\delta-}} > COOH_{=O} > CH_2CH_2OH_{OH} > COOH_{OH} > PO_3H^-,\ PO_3H_2.$$

Возвращаясь к изоглициновым циклам 1*в*, стоит еще раз подчеркнуть [особенно с учетом данных по диаминным и триаминным комплексонам (см. ниже)], что они встречаются крайне редко. Если не считать молекул H_2ida в Б-модификации, где все Н-связи очень слабы, такие циклы найдены среди моноаминных комплексонов только в структурах β-H_2heida и H_4idamph.

Интересной особенностью обеих этих структур является то, что карбонильные атомы кислорода групп CH_2COOH, не образуя внутримолекулярных связей (т.е. занимая не *цис-*, а *транс*-положение по отношению к атому N), тем не менее не участвуют и в межмолекулярных связях О. . .Н–О или О. . .Н–N, т.е. вообще не склонны к образованию Н-связей этого типа.

Одна из возможных причин подобного поведения заключается в том, что внутримолекулярная Н-связь в цикле типа 1*в* дополнительно оттягивает электронную плотность с карбонильного атома О (по цепочке $O{=}C{-}O^H$. . . . . . Н–N), ослабляя его нуклеофильные свойства.

Вторая вероятная причина, возможно вытекающая из первой, заключается в том, что в этих соединениях, а также в H_4cdta и H_5dtpa (см. ниже) предпочтительным оказывается образование межмолекулярных связей О. . .Н–С, а не О. . .Н–О или О. . .Н–N [10]. Согласно данным [42], такие связи особенно характерны именно для карбонильных атомов О и атомов С, связанных с N (в аминокислотах, полипептидах и других подобных соединениях). Расстояния Н. . .О в таких связях должны быть близки к 2,4 Å. Межмолекулярные контакты в структурах β-H_2heida и H_4idamph удовлетворяют этому требованию. Если такая трактовка контактов О. . .Н–С справедлива, то тем самым вскрывается одна из специфических особенностей стереохимии комплексонов: возможность "обращения" карбоксильной группы (т.е. образования Н-цикла типа 1*в* вместо 1*б*) при условии, что упаковка молекул удобна для образования межмолекулярных Н-связей типа О. . .Н–С, где О – карбонильный атом группы СООН, а С относится к метиленовой группе, связанной с атомом N [10].

2.5. Роль межмолекулярных водородных связей в структурах моноаминных комплексонов

В табл. 2 приведены геометрические характеристики не только внутри-, но и межмолекулярных водородных связей. Легко видеть, что во всех случаях МВС значительно прочнее, чем ВВС. Расстояния Н. . .О в МВС типа N–Н. . .О, как правило, попадают в интервал 1,80–2,00 Å, а углы при атоме Н – в интервал 155–180°. Как отмечалось выше, именно это обстоятельство приводит к разнообразию в геометрии молекул комплексонов класса H_2ida и комплексонов с участием алкилфосфоновых групп (различиям в количестве Н-циклов и общей конформации молекул родственных по составу соединений).

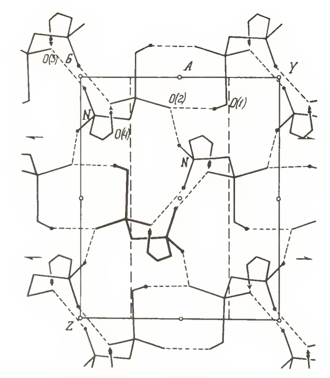


РИС. 2. Схема водородных связей в структуре H_3 phmg (II)

Проекция на плоскость (100), карбоксильная группа дана схематически, атом O(5) опущен

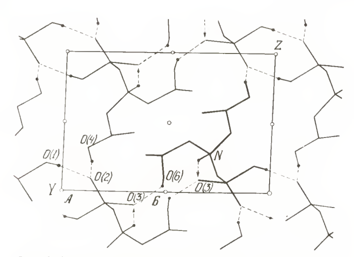


РИС. 3. Схема водородных связей в структуре H_4 idamph (XVI)

Проекция на плоскость (100)

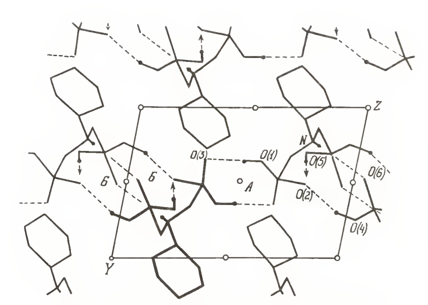


РИС. 4. Схема водородных связей в структуре H_4cidph (XVIII) Проекция на плоскость (100)

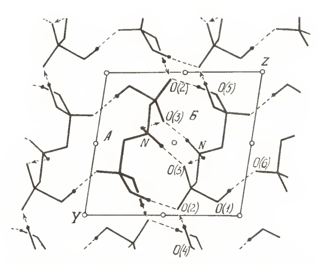


РИС. 5. Схема водородных связей в структуре H_4 idph (III) Проекция на плоскость (100)

ТАБЛИЦА 3

ГЕОМЕТРИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СОЕДИНЕНИЯХ II, III, XVI И XVIII

Тип ассоциации	Соединение	X–A–H...O–P		Расстояние, Å			Угол A–H...O, град
		X	A–H...O	A–H	H...O	A...O	
Димер *А*	II	P	O(1)–H[O(1)]...O(2)	0,79(3)	1,84(3)	2,618(1)	171(2)
	XVI	P	O(1)–H[O(1)]...O(2)	0,71(6)	1,89(6)	2,606(4)	175(6)
	III	P	O(1)–H[O(1)]...O(6)	0,92(6)	1,64(6)	2,552(4)	173(6)
	XVIII	P	O(1)–H[O(1)]...O(3)	0,66(3)	1,93(3)	2,576(3)	173(3)
Димер *Б*	II		N–H′(N)...O(3)	0,94(2)	1,95(2)	2,818(1)	158(2)
	XVI	C(4)	O(6)–H[O(6)]...O(3)	0,92(6)	1,71(7)	2,627(5)	175(6)
	III	P	O(5)–H[O(5)]...O(2)	0,86(6)	1,70(6)	2,560(4)	177(6)
	III		N–H′(N)...O(3)	0,84(5)	1,89(3)	2,708(4)	165(5)
	XVIII	P	O(4)–H[O(4)]...O(2)	0,83(4)	1,74(4)	2,549(3)	165(4)
	XVIII		N–H(N)...O(6)	0,79(3)	1,91(3)	2,697(3)	171(3)
Сетка	II		N–H(N)...O(2)	0,86(2)	1,93(2)	2,733(1)	154(2)
	XVI	C(3)	O(4)–H[O(4)]...O(2)	0,84(6)	1,79(6)	2,598(4)	159(6)
	III	P	O(4)–H[O(4)]...O(2)	0,84(6)	1,71(6)	2,560(4)	177(6)
	XVIII	P	O(5)–H[O(5)]...O(2)	0,70(4)	1,92(4)	2,601(3)	165(5)
Каркас	II	C(3)	O(4)–H[O(4)]...O(3)	0,98(3)	1,62(3)	2,571(1)	163(2)
	XVI		N–H(N)...O(3)	0,85(6)	1,99(6)	2,763(4)	151(6)
	III		N–H(N)...O(3)	0,86(5)	2,12(5)	2,884(4)	149(4)

С другой стороны, прочность МВС может приводить к определенной аналогии в организации кристаллических структур в целом в соединениях, молекулы которых имеют разную конфигурацию, но близки по составу. Примером могут служить кристаллические структуры четырех[5] фосфоновых комплексонов: H_2phmg (II), H_4idamph (XVI), H_4cidph (XVIII) и H_4idph (III), геометрия МВС в кристаллах которых дана в табл. 3. Проекции структур представлены на рис. 2–5. В каждом случае можно выделить направление, вдоль которого молекулы образуют ленты, состоящие из центросимметричных димерных циклов с двумя Н-связями (Н,Н-циклов). Так, в структуре H_3phmg, как показано на рис. 2, формируются 8-членный цикл *А* и 10-членный цикл *Б*. Образуемая ими лента вытянута вдоль оси *Y* кристалла. В структуре H_4idamph (рис. 3) цикл *А* такой же, как и в H_3phmg, а цикл *Б* 16-членный: в его образовании участвует не только метилфосфоновая, но и одна из двух карбоксильных групп. Лента из *А* и *Б*-циклов ориентирована вдоль оси *Z*. В структуре H_4cidph (рис. 4) цикл *А* снова такой же, как в структурах II и XVI, – т.е. 8-членный, а циклов *Б* сразу два. Один из них такой же, как в структуре II – 10-членный, второй 16-членный, напоминающий цикл *Б* в структуре XVI с заменой карбоксильной группы на вторую фосфоновую. Лента из циклов *А* и комбинации циклов *Б* в H_4cidph вытянута вдоль оси *Z*. Наконец, в струк-

[5] К сожалению, общий мотив структуры пятого исследованного фосфонового комплексона моноаминного ряда – H_6ntph – в работе [15] не описан.

туре H_4idph (рис. 5) циклы типа *А* уже не 8-, а 16-членные, а циклы типа *Б*, как и в соединении H_4cidph, сдвоенные: 10-членные и 16-членные. Ленты вытянуты вдоль оси *Z*.

Ленты из центросимметричных димерных фрагментов составляют основу каждой из четырех структур. Естественно, что имеются и другие Н-связи, соединяющие ленты друг с другом (табл. 3). В структурах II, XVI и III (рис. 2, 3, 5) эти дополнительные Н-связи создают из лент сетки, а из сеток трехмерные каркасы, в структуре XVIII (рис. 4) – только сетки. Причина этого ясна: замена одного из аммонийных атомов водорода на объемную группу C_6H_{11} в соединении XVIII создает стерические затруднения для сближения сеток на нужные расстояния. В этом смысле циклогексильную группу можно назвать стерически активной. Ее присутствие так же препятствует созданию трехмерной системы МВС, как и затрудняет образование комплексов: в работе [43] на основе анализа корреляционной зависимости констант устойчивости комплексов металлов от σ^*-констант Тафта было показано, что циклогексильная группа принадлежит к типу лигандов, стерически затрудняющих комплексообразование.

2.6. Комплексоны класса H_3nta как прототипы комплексов металлов

Межмолекулярные водородные связи значительно прочнее внутримолекулярных и в структурах аминокарбоновых комплексонов (без фосфоновых групп), относящихся к классу H_3nta. Однако относительная прочность ВВС в этих комплексонах предопределяет единообразие строения их молекул. В сущности, почти все они имеют одну из двух конформаций, представленных на рис. 6, *а, б*. Конформация молекулы определяется созданием либо двух Н-циклов типа 1*а*-1*а*, 1*а*-1*б*, 1*а*-1*г* и т.д., либо трех Н-циклов типа 1*а*-1*б*-1*б*, 1*а*-1*б*-1*г* и т.д. Углы между средними плоскостями соседних Н-циклов в разных соединениях в целом близки друг другу: при наличии двух Н-циклов они лежат в интервале 103–113° [исключением являются молекула H_2mida (90°) и анион H_2ids^{2-}(120°)], при наличии трех Н-циклов – наименьший в интервале 91–111°, а наибольший – в интервале 108–119° (за исключением молекулы H_3npda, где этот угол равен 147°). Такое сочетание Н-циклов можно рассматривать как единые блоки [31]. Подобные блоки, в особенности блок 1*а*-1*б*, почти в неизменном виде входят и во многие диаминные комплексоны и в триаминный комплексон H_5dtpa (см. ниже) [23]. Неудивительно поэтому, что довольно часто молекула комплексона, в сущности, играет роль заготовки для образования комплекса металла на его основе: атом металла просто заменяет бетаиновый водород (Н-циклы становятся металлоциклами [31]). Так, в частности, анион $Hnta^{2-}$ в $[Ca(Hnta)] \cdot 2H_2O$ с тремя Н-циклами 1*а*-1*а*-1*а* можно считать прототипом комплексного аниона $[Na(nta)]^{2-}$ с тремя металлоциклами в структуре $Na_3(nta) \cdot H_2O$ [44]. То же относится и к другим нитрилтриацетатам металлов, например к $Li[Cu(nta)] \cdot 3H_2O$ [45], $K[Cu(H_2O)(nta)] \cdot 2H_2O$ [46], $K[Co(H_2O)(nta)] \cdot 2H_2O$ [47], с той лишь разницей, что тетрадентатный анион nta^{3-} занимает не все координационные места в полиэдре металла.

РИС. 6. Строение молекул H_3nta (VII) (*а*) и H_3npda (IX) (*б*)

В молекуле H_3npda присутствует блок 1*б*-1*а*-1$б_2$, причем цикл 1*а* примерно перпендикулярен к почти копланарным циклам 1*б* и 1$б_2$ (рис.6,*б*). Такой блок может служить заготовкой для граневых изомеров комплексов с тридентатной N,O,O-координацией лиганда, что подтвердилось на примере структуры [Co(Hnpda)dien]ClO_4 [5]. Здесь атомы O двух групп CH_2COO^- и атом N занимают вершины одной грани координационного октаэдра кобальта, пропионовая группа CH_2CH_2COOH остается свободной. Поскольку в разных комплексах Co(III) реализуются обе конфигурации диена – и граневая и меридиональная [48], граневое строение обсуждаемого комплекса можно трактовать как следствие конфигурации исходного комплексона H_3npda.

Сохранение последовательности циклов при переходе от комплексона к комплексонату металла было эафиксировано и в некоторых комплексонатах с тетрадентатными лигандами. В частности, это относится к паре соединений β-H_2heida и [Ni(β-heida) $(H_2O)_2$] · H_2O [49]. В комплексоне последовательность Н-циклов такова: 1*а*-1*в*-1*г* (угол между циклами 1*а* и 1*г* наибольший). В комплексе никеля группа CH_2COOH теряет свой протон, металлоцикл 1*в* превращается в 1*а*, и циклы располагаются в последовательности 1*а*-1*а*-1*г*, а не 1*а*-1*г*-1*а* (крайние металлоциклы лежат в общей координационной плоскости октаэдра, средний – в перпендикулярной им координационной плоскости).

Роль молекул кислот как заготовок для образования металлокомплексов особенно отчетливо проступает в диаминных комплексонах (см. ниже). Вместе с тем эту роль не стоит и преувеличивать. Энергия Н-связей, особенно внутрициклических, относительно невелика, и барьер между различными метастабильными конфигурациями может оказаться недостаточным, чтобы препятствовать переходу от одной формы к другой. Свидетельством этого может, в частности, служить изменение в последовательности металлоциклов в двух других структурно исследованных β-оксиэтилиминодиацетатах: [Mn(H_2O) (β-heida)] · H_2O [50] и [Cu(H_2O)(β-heida)] · H_2O [51]; здесь последовательность циклов 1*а*-1*а*-1*г* сменяется на 1*а*-1*г*-1*а*.

Роль молекул комплексонов как прототипов комплексов металлов, по-видимому, почти совсем исчезает при переходе к моноаминным комплексонам класса H_2ida и к комплексонам с участием алкилфосфоновых групп, где ВВС значительно слабее, чем в комплексонах класса H_3nta. Впрочем, черты сходства между комплексонами и комплексонатами на их основе можно иногда проследить и здесь. Так, переход от H_2ida к $[Cu(H_2O)(ida)]$ [52] можно рассматривать на основе схемы, показанной на рис. 1, *в*: карбоксильная группа, теряющая протон, лишь слегка разворачивается так, что усиливается связь атома О с атомом Cu (заменившим один из атомов Н при азоте) и разрывается водородная связь со вторым (остающимся в комплексе) атомом водорода аминного узла. Комбинация циклов 1*а*-1*в*-1*в* заменяется просто на 1*а*-1*а*.

В комплексах металлов с частично депротонированными иминодиацетатными анионами, например в $[Mn(H_2O)_2(Hida)_2]$[6] [53] или $[Zn(Hida)_2] \cdot 4H_2O$ [54], конформация комплексона изменяется радикально: атом азота вообще не координирует металл; ни металлоциклов, ни Н-циклов в этих структурах не имеется.

3. Диаминные комплексоны

В настоящее время данных по структурным исследованиям карбоновых и фосфоновых комплексонов диаминного ряда несколько меньше, чем моноаминного. В табл. 4 приведены химические наименования, формулы и принятые обозначения исследованных соединений. В нее включены 15 соединений: семь комплексонов диаминокарбонового ряда, три анионные формы этилендиаминтетрауксусной кислоты (калиевая, рубидиевая и магниевая соли H_2edta^{2-}), четыре комплексона фосфонового ряда и единственный структурно исследованный триаминный комплексон – диэтилентриаминпентауксусная кислота.

Все эти соединения можно подразделить на четыре класса по двум признакам.

Во-первых, так же, как и в случае моноаминных комплексонов, можно выделить соединения, сохраняющие по два атома водорода на атомах N, и соединения, сохраняющие лишь по одному (бетаиновому) атому водорода (или вообще не кватернизованные). Обозначим эти классы по их наиболее характерным представителям: класс этилендиаминдиуксусной кислоты H_2edda

$$^{-}OOCCH_2-\overset{H}{\underset{H}{N^+}}-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{H}{N^+}}-CH_2COO^-$$

и класс этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4edta

$$\begin{matrix} ^{-}OOCCH_2 \\ HOOCCH_2 \end{matrix} \overset{+}{\underset{H}{N}}-CH_2-CH_2-\overset{+}{\underset{H}{N}} \begin{matrix} CH_2COO^- \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

[6] В этой структуре, однако, нами обнаружены металлоциклы, замкнутые Н-связью и обозначенные далее как Н,М-циклы (см. раздел 3.2.4.).

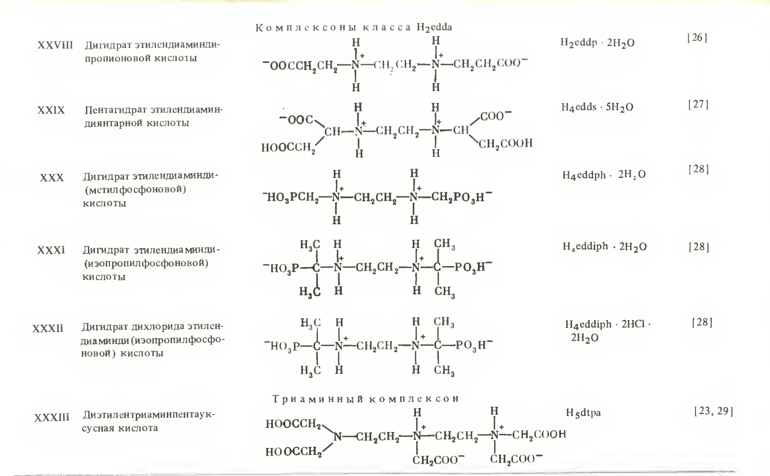
ТАБЛИЦА 4

СОСТАВ И ОБОЗНАЧЕНИЕ СТРУКТУРНО ИССЛЕДОВАННЫХ ДИАМИННЫХ КАРБОНОВЫХ И ФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Соединение	Название комплексона	Состав комплексона или аниона	Обозначение	Литература
		Комплексоны класса H_4edta		
XIX	Этилендиаминтетрауксусная кислота	$(^{-}OOCCH_2)(HOOCCH_2)\overset{+}{N}H-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H(CH_2COO^-)(CH_2COOH)$	H_4edta	[16, 17]
XX	Дигидроэтилендиаминтетраацетат в $[Mg(H_2O)_6]$ (H_2edta)	$(^{-}OOCCH_2)_2\overset{+}{N}H-CH_2CH_2-\overset{+}{N}H(CH_2COO^-)_2$	H_2edta^{2-}	[18]
XXI	Дигидроэтилендиаминтетраацетат в $Rb_2(H_2edta) \cdot 2H_2O$	$(^{-}OOCCH_2)_2\overset{+}{N}H-CH_2CH_2-\overset{+}{N}H(CH_2COO^-)_2$	H_2edta^{2-}	[19]
XXII	Дигидроэтилендиаминтетраацетат в $K_2(H_2edta) \cdot 2H_2O$	$(^{-}OOCCH_2)_2\overset{+}{N}H-CH_2CH_2-\overset{+}{N}H(CH_2COO^-)_2$	H_2edta^{2-}	[20]
XXIII	Дигидрат диаминбутентетрауксусной кислоты	$(HOOCCH_2)(^{-}OOCCH_2)\overset{+}{N}H-CH_2CH{=}CHCH_2-\overset{+}{N}H(CH_2COO^-)(CH_2COOH)$	$H_4dbeta \cdot 2H_2O$	[21]

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Соединение	Название комплексона	Состав комплексона или аниона	Обозначение	Литература
XXIV	Дигидрат диаминбутантетрауксусной кислоты	$(HOOCCH_2)(^{-}OOCCH_2)\overset{+}{N}H{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}\overset{+}{N}H(CH_2COO^{-})(CH_2COOH)$	$H_4dbata \cdot 2H_2O$	[21]
XXV	Дигидрат диаминдиоксибутантетрауксусной кислоты	$(HOOCCH_2)_2\overset{+}{N}H{-}CH_2CH(OH)CH(OH)CH_2{-}\overset{+}{N}H(CH_2COO^{-})_2$	$H_4dhbta \cdot 2H_2O$	[22]
XXVI	Моногидрат циклогександиаминтетрауксусной кислоты	$C_6H_{10}[N(CH_2COOH)_2][\overset{+}{N}H(CH_2COO^{-})(CH_2COOH)]$	$H_4cdta \cdot H_2O$	[23, 24]
XXVII	Моногидрат этилендиаминтетра(мстилфосфоновой) кислоты	$(^{-}HO_3PCH_2)(H_2O_3PCH_2)\overset{+}{N}H{-}CH_2CH_2{-}\overset{+}{N}H(CH_2PO_3H^{-})(CH_2PO_3H_2)$	$H_8edtph \cdot H_2O$	[25]



		Комплексоны класса H_2edda		
XXVIII	Дигидрат этилендиаминдипропионовой кислоты	$^{-}OOCCH_2CH_2-N^{+}H_2-CH_2CH_2-N^{+}H_2-CH_2CH_2COO^{-}$	$H_2eddp \cdot 2H_2O$	[26]
XXIX	Пентагидрат этилендиаминдиянтарной кислоты	$(^{-}OOC)(HOOCCH_2)CH-N^{+}H_2-CH_2CH_2-N^{+}H_2-CH(COO^{-})(CH_2COOH)$	$H_4edds \cdot 5H_2O$	[27]
XXX	Дигидрат этилендиаминди-(метилфосфоновой) кислоты	$^{-}HO_3PCH_2-N^{+}H_2-CH_2CH_2-N^{+}H_2-CH_2PO_3H^{-}$	$H_4eddph \cdot 2H_2O$	[28]
XXXI	Дигидрат этилендиаминди-(изопропилфосфоновой) кислоты	$^{-}HO_3P-C(CH_3)_2-N^{+}H_2-CH_2CH_2-N^{+}H_2-C(CH_3)_2-PO_3H^{-}$	$H_4eddiph \cdot 2H_2O$	[28]
XXXII	Дигидрат дихлорида этилендиаминди(изопропилфосфоновой) кислоты	$^{-}HO_3P-C(CH_3)_2-N^{+}H_2-CH_2CH_2-N^{+}H_2-C(CH_3)_2-PO_3H^{-}$	$H_4eddiph \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$	[28]
		Триаминный комплексон		
XXXIII	Диэтилентриаминпентауксусная кислота	$(HOOCCH_2)_2N-CH_2CH_2-N^{+}H(CH_2COO^{-})-CH_2CH_2-N^{+}H(CH_2COO^{-})-CH_2COOH$	H_5dtpa	[23, 29]

ТАБЛИЦА 5

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАМИННЫХ И ТРИАМИННОГО КОМПЛЕКСОНОВ ПО КЛАССАМ (H_2edda И H_4edta) И ПО ГРУППАМ (ОТКРЫТЫЕ И ЗАКРЫТЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ)

Группа	Класс H_2edda	Класс H_4edta
Открытые комплексоны	H_2eddp · $2H_2O$ H_4eddph · $2H_2O$ H_4eddiph · $2H_2O$ H_4eddiph · 2HCl · $2H_2O$	$[Mg(H_2O)_6]$ (H_2edta) Rb_2(H_2edta) · $2H_2O$ H_4dbeta · $2H_2O$ H_4dbata · $2H_2O$ H_4dhbta · $2H_2O$
Закрытые комплексоны	H_4edds · $5H_2O$	H_4edta K_2(H_2edta) · $2H_2O$ H_4edta · H_2O H_5dtpa H_8edtph · H_2O

Во-вторых, можно выделить две группы комплексонов по способу образования внутримолекулярных водородных связей N–H...O. Комплексоны, в молекулах которых кислотные группы образуют такие связи с атомом N только своей половины молекулы, мы будем называть открытыми. Комплексоны с перекрестными водородными связями N–H...O или N–H...N мы будем называть закрытыми. В табл. 5 все исследованные комплексоны распределены по четырем секторам в соответствии с этими двумя признаками.

К сожалению, эта таблица прежде всего демонстрирует невозможность прямого сопоставления карбоновых и фосфоновых диаминных комплексонов: почти все карбоновые относятся к классу H_4edta, почти все фосфоновые – к классу H_2edda. Бросается также в глаза почти полное отсутствие соединений класса H_2edda с закрытым строением; сюда относится лишь H_4edds · $5H_2O$. В этой связи вызывает большое сожаление отсутствие структурных данных по самой H_2edda или ее солям со щелочными металлами, например K_2edda · nH_2O или Rb_2edda · nH_2O.

Рассмотрим строение исследованных комплексонов, взяв за основу их деление на открытые и закрытые.

3.1. Открытые диаминные комплексоны

3.1.1. Открытые комплексоны класса этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4edta

В комплексонах с этилендиаминным центральным фрагментом открытое или закрытое строение молекулы определяется лишь конформацией этого фрагмента. По чисто геометрическим причинам при *транс*-конформации фрагмента $\geqslant N-CH_2-CH_2-N \leqslant$ перекрестные связи N–H...O не могут осуществляться, а при *гош*-конформации – могут и, как показывают структурные данные, почти всегда осуществляются.

В кристалле магниевой соли H_2edta^{2-} середина связи CH_2-CH_2 расположена в кристаллографическом центре инверсии. В рубидиевой соли H_2edta^{2-} анион занимает общее положение. Его симметрия близка к C_2 с осью, проходящей перпендикулярно связи CH_2-CH_2 через ее середину. Но и здесь атомы N занимают *транс*-позиции во фрагменте $N-CH_2-CH_2-N$. Оба аниона относятся к типу открытых.

При обсуждении строения открытых диаминных комплексонов прежде всего возникает вопрос, осуществляются ли в каждой половине молекулы те же блоки внутримолекулярных Н-связей, которые наблюдаются в сходных по составу моноаминных молекулах или анионах, т.е. можно ли рассматривать диаминный комплексон как сдвоенный моноаминный.

В табл. 6, аналогичной табл. 2 для моноаминных комплексонов, приведены геометрические характеристики водородных связей в диаминных комплексонах (для каждой половины комплексона, если они различаются). И в магниевой и в рубидиевой соли обе половины аниона H_2edta^{2-} одинаковы по строению и являются близкими аналогами метилиминодиуксусной кислоты H_2mida. В анионе H_2edta^{2-} (соединения XX и XXI), так же как и в H_2mida (соединение XII), в каждой половине образуется по два сопряженных пятичленных Н-цикла, лишь комбинация 1*а*-1*б* в H_2mida заменена на 1*а*-1*а*, поскольку в H_2edta^{2-} депротонированы все четыре ацетатные группы. Замена метильной группы в H_2mida на фрагмент CH_2-R не приводит к существенному изменению в характеристиках водородных связей в глицинатных циклах 1*а* и углов между средними плоскостями циклов. Так же, как и в H_2mida, аммонийные атомы Н в анионе H_2edta^{2-} (XX и XXI) участвуют и в межмолекулярных связях, обеспечивая трифуркатность блока 1*а*-1*а*-МВС.

В каждой половине комплексона средняя плоскость одного из Н-циклов близка к плоскости центрального этилендиаминного фрагмента (далее будем называть эту плоскость экваториальной), а средняя плоскость второго Н-цикла приблизительно перпендикулярна ей. Однако в строении анионов H_2edta^{2-} в двух рассматриваемых солях имеется и существенное различие, вытекающее из того, что в Mg-соли анион имеет кристаллографическую симметрию C_i, а в Rb-соли – псевдосимметрию C_2. В первой из них аксиальные Н-циклы лежат с противоположных сторон экваториальной плоскости и зеркально равны, во второй – по одну сторону от нее и конгруэнтно равны друг другу.

Если в комплексонах на основе этилендиамина обе половины молекулы (аниона) в принципе могут образовать Н-связи друг с другом (как это имеет место в самой кислоте H_4edta и в анионе H_2edta^{2-} в калиевой соли – см. ниже), то увеличение длины алифатической цепочки между атомами азота препятствует образованию таких связей. Именно это имеет место в остальных трех открытых комплексонах класса H_4edta: $H_4dbeta \cdot 2H_2O$, $H_4dbata \cdot 2H_2O$, $H_4dhbta \cdot 2H_2O$.

В комплексоне H_4dbeta цепочка включает четыре атома углерода с двойной связью C=C в положении 2,3. Образование Н-связей N–H...O между двумя половинами комплексона потребовало бы замыкания десятичленных Н-циклов, что, по-видимому, менее выгодно, чем развернутое строение, позволяющее увеличить число межмолекулярных Н-связей и

ТАБЛИЦА 6

ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ N–H...O и N–H...N В СТРУКТУРАХ ДИ- И ТРИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Соединение	Комплексон или анион	Обозначение Н-цикла или МВС	Геометрия связи N–H...O(N)*				Блоки Н-связей
			Расстояние, Å			Угол, N–H...O (N–H...N), град	
			N–H	H...O (H...N)	N...O (N...N)		
XX	H_2 edta^{2-}	1*а*	0,89	2,38 (2)	2,708 (2)	102	1*а*-1*а*-МВС
	в [Mg(H_2O)$_6$] (H_2edta)	1*а*	0,89	2,18 (2)	2,660 (2)	113	
		МВС	0,89	2,22 (2)	2,899 (2)	132	
XXI	H_2 edta^{2-}	1*а*			2,61		1*а*-1*а*-МВС
	в Rb_2 (H_2edta) · $2H_2O$	1*а*			2,63		
		МВС			2,63		
		1*а*			2,60		1*а*-1*а*-МВС
		1*а*			2,74		
		МВС			2,96		
XXIII	H_4dbeta · $2H_2O$	1*а*	0,87 (3)	2,53 (3)	2,707 (3)	92 (2)	1*а*-1*б*-МВС
		1*б*	0,87 (3)	2,22 (3)	2,703 (2)	115 (2)	
		МВС	0,87 (3)	2,14 (3)	2,838 (2)	137 (3)	
XXIV	H_4dbata · $2H_2O$	1*а*	0,90 (2)	2,46 (3)	2,687 (3)	95 (2)	1*а*-1*б*-МВС
		1*б*	0,90 (2)	2,24 (3)	2,714 (3)	113 (2)	
		МВС	0,90 (2)	2,18 (2)	2,877 (3)	134 (2)	
XXV	H_4dhbta · $2H_2O$	1*а*	0,91 (3)	2,23 (2)	2,672 (3)	106 (2)	1*а*-1*а*-1*г*
		1*а*	0,91 (3)	2,03 (2)	2,628 (3)	122 (2)	
		1*г*	0,91 (3)	2,41 (2)	2,804 (3)	106 (2)	
		1*б*	0,98 (3)	2,33 (3)	2,723 (3)	103 (2)	1*б*-1*б*-МВС
		1*б*	0,98 (3)	2,11 (3)	2,652 (3)	113 (2)	
		МВС	0,98 (3)	2,24 (3)	3,011 (3)	135 (2)	
XXVIII	H_2eddp · $2H_2O$	1*а*$_2$	0,95 (3)	2,56 (4)	3,119 (5)	118 (2)	1*а*$_2$-МВС
		МВС	0,95 (3)	1,87 (4)	2,774 (5)	157 (2)	
		МВС	1,07 (3)	1,61 (4)	2,662 (5)	165 (2)	МВС

XXX	$H_4eddph \cdot 2H_2O$	1е	0,83 (6)	2,68 (5)	2,885 (4)	96 (5)	1е-МВС
		МВС	0,83 (6)	1,97 (6)	2,738 (5)	154 (5)	
		МВС	0,87 (5)	1,86 (5)	2,693 (5)	162 (5)	МВС
XXXI	$H_4eddiph \cdot 2H_2O$	1д	1,06 (10)	2,27 (10)	2,812 (17)	110 (7)	1д-МВС
		МВС	1,06 (10)	1,99 (11)	2,944 (19)	148 (8)	
		МВС	2,27 (16)	1,98 (16)	2,618 (20)	162 (9)	МВС
XXXII	$H_4eddiph \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$	1д	0,97 (4)	2,51 (4)	2,882 (3)	103 (2)	1д-МВС
		МВС	0,97 (4)	1,86 (4)	2,801 (3)	163 (3)	
		МВС	0,87 (4)	2,76 (4)	3,126 (3)	168 (3)	МВС
XIX	H_4edta	1а		2,33 (3)	2,748 (2)	108	1а-1б-2а
		2а		1,95 (3)	2,787 (2)	152	
		1б		2,39 (3)	2,682 (2)	99	
XXII	H_2edta^{2-}	1а			2,610		1а-1а-1а
	в $K_2(H_2edta) \cdot 2H_2O$	1а			2,512		
		1а			2,928		
		1а			2,736		1а-1а-1а
		1а			2,809		
		1а			2,714		
XXIX	$H_4edds \cdot 5H_2O$	1а		2,20	2,668	107	1а-1б$_2$-2а
		2а		2,00	2,784	132	
		1б$_2$			2,952		
XXVI	$H_4cdta \cdot H_2O$	1а	0,99 (4)	2,27 (4)	2,652 (4)	101 (2)	1а-1б-2и
		1б	0,99 (4)	2,52 (4)	2,771 (4)	94 (2)	
		2и	0,99 (4)	2,25 (4)	2,825 (3)	116 (3)	
XXVII	$H_8edtph \cdot H_2O$	1д	0,79 (4)	2,61 (4)	2,970 (4)	110 (3)	1д-МВС
		МВС	0,79 (4)	1,98 (4)	2,733 (4)	160 (4)	
		МВС	0,81 (3)	1,90 (3)	2,689 (4)	163 (3)	МВС
XXXIII	H_5dtpa	2и	0,95 (4)	2,23 (4)	2,830 (3)	120 (3)	2к
		1б	0,95 (4)	2,34 (4)	2,975 (3)	124 (3)	
		1а	0,91 (4)	2,21 (4)	2,673 (3)	111 (3)	1а-1б-2а
		2а	0,91 (4)	2,24 (4)	2,991 (4)	140 (3)	
		1б	0,91 (4)	2,46 (4)	2,696 (3)	95 (3)	

* Погрешности даны там, где они приводятся в оригинальной работе.

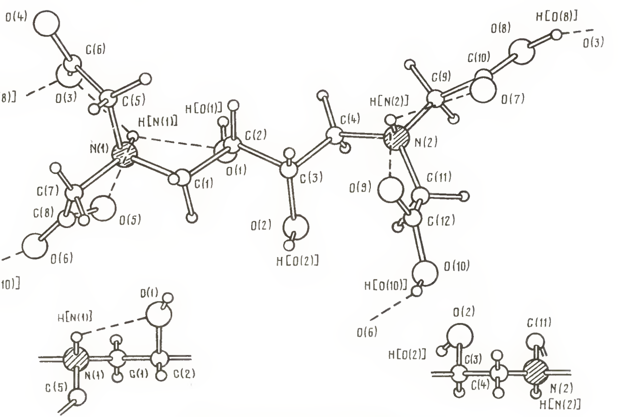


РИС. 7. Строение молекулы H_4 dhbta (XXV)

межмолекулярных дисперсионных взаимодействий с результирующим общим повышением плотности упаковки молекул в кристалле. Молекула комплексона H_4dbeta, как и аниона H_2edta^{2-}, в Mg-соли центросимметрична. Переход от анионной формы к нейтральной молекуле (замена одной из групп CH_2COO^- на CH_2COOH в каждой половине молекулы) делает эти половины более полными аналогами метилиминодиуксусной кислоты; образуются блоки 1*а*-1*б*-МВС с той лишь разницей, что третья (межмолекулярная) компонента связи направлена не на атом O соседнего комплекса, а на кислородный атом молекулы воды. Несколько неожиданно в H_4dbeta (в противоположность H_2mida и H_2edta^{2-}) наиболее слабой компонентой трифуркатной Н-связи является связь, замыкающая цикл 1*а*, а не 1*б*. Как и в H_2mida, наиболее прочной остается межмолекулярная водородная связь.

Совершенно такое же строение имеет и молекула H_4dbata. Замена двойной связи CH=CH в положении 2,3 центрального фрагмента на одинарную CH_2-CH_2 практически никак не сказывается на строении концевых фрагментов; молекула сохраняет те же блоки 1*а*-1*б*-МВС.

Несколько иначе обстоит дело в комплексоне H_4dhbta, где атомы азота связаны диоксибутиленовой цепочкой (рис. 7). Молекула занимает в кристалле общее положение и не имеет приближенной симметрии – C_i или C_2. Как видно из рисунка, главная цепь, состоящая из атомов C(7)–N(1)–C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–N(2)–C(9), лежит приблизительно в одной общей плоскости. Если посмотреть на взаимное размещение боковых фрагментов (гидроксильных и карбоксильных групп) по отношению к этой плоскости, то легко обнаружить различие: в левой части комплексона функциональные группы OH и бетаиновый атом H расположены по одну и ту же сторону от плоскости главной цепи, а в правой части – по разные. Это различие предопределяет и разницу в строении блоков Н-циклов. В левой части комплексона [атом N(1)] возникает Н-связь между гидроксильной группой диоксибутиленового фрагмента и группой N–H, а в правой части [атом N(2)] образование такой связи невозможно, так как атомы O(2) и H[N(2)] удалены друг от друга на значительное расстояние. Левая часть является близким аналогом β-H_2heida – Н-связь трифуркатная: она создает три цикла–два глицинатных 1*а* и один оксиэтильный 1*г*. Правая часть по общей конфигурации – близкий аналог H_2mida (XII); Н-связь в H_4dhbta трифуркатная: ее третья компонента направлена на атом кислорода молекулы воды.

Второе отличие H_4dhbta от H_4dbeta и H_4dbata заключается в том, что H_4dhbta асимметрична не только по способу образования внутримолекулярных Н-связей, но и по размещению атомов водорода в карбоксильных группах. Обе ионизированные группы CH_2COO^- расположены в левой части, обе группы CH_2COOH – в правой части молекулы. Именно это обстоятельство делает левую часть неполным аналогом моноаминного комплексона X (блок 1*а*-1*б*-1*г* заменяется на 1*а*-1*а*-1*г*), а правую – неполным аналогом моноаминного комплексона XII (вместо блока 1*а*-1*б* имеем блок 1*б*-1*б*).

Асимметричное расположение карбоксильных и карбоксилатных групп в соединении H_4dhbta · $2H_2O$ заставляет обратить особое внимание на межмолекулярные Н-связи в структуре этого соединения. Каждая молеку-

ла H_4dhbta образует две пары прочных межмолекулярных Н-связей: одну между атомами O(10)–H...O(6), другую между атомами O(8)–H...O(3) (см. рис. 7). Таким образом, каждая из протонированных (карбоксильных) групп "правой" части комплексона образует Н-связи с атомами O разных депротонированных (карбоксилатных) групп "левой" части соседней молекулы, что приводит к образованию слоя молекул. Обе Н-связи относятся к категории очень сильных. Первая из них характеризуется параметрами: O...O 2,470(3), H...O 1,41(4) Å, угол, O–H...O 168(3)°; вторая – параметрами: O...O 2,542(2), H...O 1,38(4) Å, угол O–H...O 169(4)°. Как известно, в таких "сильных" Н-связях протон проявляет повышенную лабильность; он может занимать симметричное (или почти симметричное) положение между атомами кислорода, мигрировать от одного из этих атомов к другому или располагаться в разных молекулах кристалла (статистически) у разных кислородных атомов. Хотя результаты структурного исследования комплексона XXV не выявляют ни одной из зтих особенностей, тем не менее можно предположить что при растворении происходит миграция одного из протонов, симметризующая размещение групп CH_2COO^- и CH_2COOH по двум половинам молекулы.

О принципиальной возможности такой миграции свидетельствуют данные по некоторым другим комплексонам. Так, например, молекула H_4edds (XXIX), построенная из симметричных молекул в кристалле, по данным спектров ПМР имеет асимметричное распределение протонов в растворе [55].

Если в H_4dhbta мигрирует протон связи O(10)–H...O(6), то левая часть молекулы зтого комплексона становится более близким, но еще не полным аналогом β-H_2heida (имеем блок 1*а*-1*б*-1*г* вместо 1*а*-1*в*-1*г*), а правая часть – полным аналогом H_2mida (блок 1*а*-1*б*). В целом же молекула получает определенное сходство с молекулой зтилендиаминтетрауксусной кислоты (см. ниже) в том отношении, что обе карбоксильные группы CH_2COOH оказываются расположенными в зкваториальной плоскости центрального фрагмента, а обе карбоксилатные CH_2COO^- – в аксиальных позициях.

Если же мигрирует протон связи O(8)–H...O(3), то левая часть комплексона XIV становится полным аналогом β-H_2heida (блок 1*а*-1*в*-1*г*), а правая остается аналогом H_2mida (блок 1*а*-1*б*).

Более вероятным представляется первый вариант. Об зтом говорит "подготовленность" соответствующих карбоксильной и карбоксилатной групп к такой миграции. Имеется в виду, во-первых, более короткое расстояние O...O в Н-связи, во-вторых, неполная локализация π-взаимодействия на карбоксильном фрагменте группы CH_2COOH (расстояния C–O(H) и C=O 1,293(3) и 1,217(2) Å соответственно), в-третьих, неполная делокализация π-взаимодействия по связям C–O в группе CH_2COO^- (расстояние C–O(6) [1,266(8) Å] увеличено по сравнению с расстоянием C–O(5) [1,228(4) Å]).

В карбоксильной и карбоксилатной группах, образующих связь O(8)–H...O(3), такая подготовка отсутствует. В первой из них π-взаимодействие полностью локализовано (расстояния C–O и C=O равны 1,310(4) и 1,197(4) Å соответственно), во второй – полностью делокализовано (1,243(4) и 1,244(3) Å).

3.1.2. *Открытые карбоновые комплексоны класса* H_4edta *и комплексонаты металлов состава* M_2L

Из сказанного выше можно видеть, что существует структурная преемственность между моноаминокарбоновыми комплексонами класса H_3nta и открытыми диаминокарбоновыми класса H_4edta. Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что геометрические характеристики внутримолекулярных Н-связей N–H...O, создающих пятичленные циклы, в рассмотренных диаминных комплексонах примерно такие же, как и в моноаминных: расстояния H...O лежат в интервале 2,03–2,53 Å, углы при атомах Н – в интервале 92–122°. Примерно одинаковыми остаются и углы между средними плоскостями соседних Н-циклов [36].

Причина преемственности заключается, очевидно, в относительно высокой прочности ВВС в обоих случаях и энергетической выгодности невалентных (дисперсионных) взаимодействий между соседними Н-циклами в каждом из аминных узлов.

Поэтому вполне естественно, что между строением молекул открытых диаминокарбоновых комплексонов и комплексонатов металлов на их основе состава M_2L существует такая же аналогия, как и в случае моноаминных комплексонов и комплексонатов. И здесь комплексоны могут рассматриваться как заготовки комплексонатов.

Действительно, центросимметричный анион H_2edta^{2-} в магниевой соли является прототипом центросимметричного биядерного комплекса меди(II) в $[H_2OCu(\mu\text{-edta})CuH_2O] \cdot 2H_2O$ [56] и такого же комплекса Mo(VI) в $Na_4[O_3Mo(\mu\text{-edta})MoO_3] \cdot 8H_2O$ [57], а молекула H_4dhbta – прототипом комплекса меди(II) в $[H_2OCu(\mu\text{-dhbta})CuH_2O] \cdot 4H_2O$ [58].

Комбинации металлоциклов в edta-комплексах Cu и Mo те же, что и комбинации Н-циклов в H_2edta^{2-} (*1a-1a*). Правда, взаимная ориентация металлоциклов в комплексе меди иная, чем в H_2edta^{2-}. Электронная конфигурация атома меди (d^9) требует, чтобы оба глицинатных цикла лежали в общей координационной плоскости[7]. Но в edta-комплексе молибдена аналогия более полная: угол между металлоциклами примерно такой же, как между Н-циклами в H_2edta^{2-} – он близок к 90°.

Несколько сложнее обстоит дело с аналогией между H_4dhbta и комплексом меди на его основе. Удаление всех четырех кислотных протонов делает обе половины аниона $dhbta^{4-}$ химически эквивалентными. Как следствие этого, в комплексе меди в отличие от самой кислоты H_4dhbta они становятся и структурно эквивалентными: молекулы $[H_2OCu(\mu\text{-dhbta})CuH_2O]$ располагаются в частных позициях на осях 2. Обе половины комплексона имеют примерно такую же конформацию, которая характеризует левую (см. рис. 7) депротонированную часть исходного комплексона, и соответственно образуют по три металлоцикла: два глицинатных и один оксиэтильный. Даже конформации металлоциклов и соответствующих им Н-циклов в исходном комплексоне близки (конформации конвер-

---

[7] Квадратная координация Cu(II) в этом соединении дополняется до пирамидальной 4+1 за счет пятой (ослабленной апикальной) связи с атомом O соседнего биядерного комплекса.

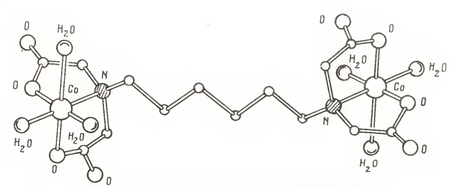


РИС. 8. Строение комплекса $[(H_2O)_3Co(\mu\text{-hmdta})Co(H_2O)_3]$

та в глицинатных циклах и *твист*-конформация в оксиэтильном). Анион $dhbta^{4-}$ в медном комплексе предствляет собой просто сдвоенный (по связи С–С, пересекающей ось 2) анион $[\beta\text{-heida}]^{2-}$. Неудивительно поэтому, что имеется большое сходство и между самими комплексами меди в $[H_2OCu(\mu\text{-dhbta})CuH_2O]\cdot 4H_2O$ и $[H_2OCu(\beta\text{-heida})]\cdot H_2O$ [58]. Определенная аналогия имеется и в организации кристаллических структур этих соединений в целом, определяемая сходством систем их МВС (детальнее см. работу [58]).

Из всего сказанного вытекает возможность ориентировочно предсказывать не только строение комплексов металлов на основе структурных данных по соответствующим комплексонам, но и, наоборот, предвидеть, какая система внутримолекулярных Н-связей должна быть характерна для молекулы кислоты, если известно строение соответствующего комплекса M_2L. Так, например, на основе структуры гексаметилендиаминтетраацетатного комплекса кобальта(II) $[(H_2O)_3Co(\mu\text{-hmdta})Co(H_2O)_3]$ [59] (рис. 8) можно почти безошибочно предсказать, что в кислоте H_4hmdta в каждой половине молекулы будут существовать по две относительно прочные ВВС с участием МВС-компоненты, вероятнее всего с одинаковыми блоками 1*а*-1*б*-МВС.

3.1.3. Открытые комплексоны класса этилендиаминдиуксусной кислоты H_2edda

Структурно исследован только один карбоновый и два фосфоновых комплексона, принадлежащих к этому классу и имеющих открытые структуры. Это дигидраты этилендиаминдипропионовой, $H_2eddp\cdot 2H_2O$, этилендиаминди(метилфосфоновой), $H_4eddph\cdot 2H_2O$, этилендиаминди(изопропилфосфоновой), $H_4eddiph\cdot 2H_2O$, кислот. Сюда же можно отнести дигидрат дигидрохлорид этой же кислоты – $H_4eddiph\cdot 2HCl\cdot 2H_2O$.

Во всех четырех соединениях центральным фрагментом является этилендиаминная группировка, имеющая *транс*-конформацию. Следовательно, открытое строение здесь не является вынужденным, как в случае H_4dbeta, H_4dbata или H_4dhbta, где перекрестные Н-связи невозможны из-за большо-

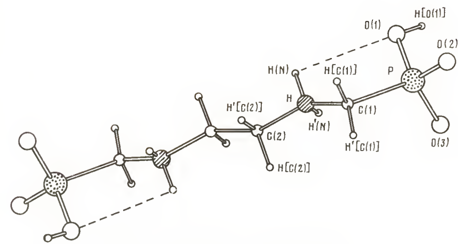


РИС. 9. Строение молекулы H_4 eddph (XXX)

го числа членов в цепочке центрального фрагмента. Во всех этих комплексонах при каждом атоме азота сохраняется по два водородных атома. С учетом центрального фрагмента это оставляет лишь по одной кислотной группе в каждом из двух боковых моноаминных фрагментов. Следовательно, аналогами этих диаминных комплексонов являются не моноаминные комплексоны (в узком смысле этого термина), а аминокислоты: для H_2eddp это β-аланин $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2COO^-$; для H_4eddph – аминометилфосфоновая $H_3\overset{+}{N}CH_2PO_3H^-$; для H_4eddiph – аминоизопропилфосфоновая $H_3\overset{+}{N}C(Me)_2PO_3H^-$ кислоты (или лучше их метиламинные производные $Me\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2COO^-$, $Me\overset{+}{N}H_2CH_2PO_3H^-$ и $Me\overset{+}{N}H_2C(Me)_2PO_3H^-$, также содержащие не по три, а по два атома H при атомах азота).

Структурное исследование $H_2eddp \cdot 2H_2O$ показало, что комплексон имеет симметричное строение и что в каждом из аминных узлов один из

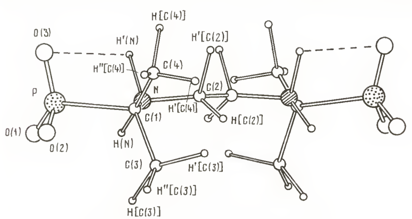


РИС. 10. Строение молекулы H_4 eddiph (XXXI)

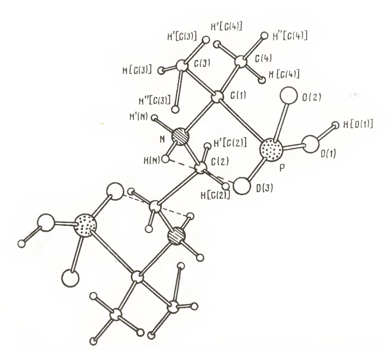


РИС. 11. Строение молекулы H_4 eddiph в H_4 eddiph · 2HCl · $2H_2O$ (XXXII)

аммонийных атомов водорода замыкает шестичленный Н-цикл и образует одну МВС (узел $1a_2$-МВС), второй участвует только в МВС. Структурных данных по моноаминному аналогу $Me\overset{+}{N}H_2CH_2CH_2COO^-$, насколько нам известно, не имеется, а в структурах $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2COO^-$ [41], $H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$ [39] и $H_3\overset{+}{N}CH(Me)COO^-$ [40] внутримолекулярные Н-циклы отсутствуют (см. с. 48). Строение молекул фосфоновых комплексонов в H_4eddph · · $2H_2O$, H_4eddiph · $2H_2O$ и дигидрохлориде H_4eddiph · 2HCl · $2H_2O$ показано на рис. 9, 10 и 11. Между молекулами XXX и XXXII, с одной стороны, и молекулой XXXI – с другой, существует примерно такая же разница, как и между анионами H_2edta^{2-} в магниевой и рубидиевой солях: в первых двух середина связи CH_2–CH_2 этилендиаминного фрагмента находится в центре инверсии структуры, в третьей – на оси 2, причем торсионный угол N–C–C–N равен 170,4°.

В молекуле H_4eddph, как видно из рис. 9, атомы C и O метилфосфонатных фрагментов лежат примерно в той же плоскости, что и атомы N и C этилендиаминной перемычки – в средней плоскости молекулы. Вблизи этой плоскости располагаются и фосфонатные OH-группы. Протонированный атом O фосфонатной группы контактирует с одним из двух аммонийных атомов H. Расстояние H...O равно 2,68 Å, угол при атоме H – 96°. Поскольку атом H участвует и в МВС, происходит образование блока 1*e*-МВС. Второй атом H удален от этого атома O на 2,79 Å и, следовательно, участвует только в МВС.

Строение молекулы H_4eddiph, несмотря на присутствие двух дополнительных метильных групп при атомах С изопропилфосфонатных ветвей, примерно такое же, как и молекулы H_4eddph. Отличие заключается лишь в том, что пирамиды $-P(=O)(O)(HO)$ располагаются ориентационно неупорядоченно по отношению к связи C–P, занимая с равной вероятностью два зеркально равных положения, каждое из которых примерно отвечает ориентации тех же фрагментов в структуре XXX (на рис. 10 показана одна из двух воможных ориентаций). Эта статистическая неупорядоченность не позволила локализовать позиции атомов водорода гидроксильных групп. Из анализа МВС можно полагать, что гидроксильный водород находится у атома O(1).

Соединение XXXII содержит тот же комплексон H_4eddiph. Сопоставление рис. 9, 10 и 11 ясно демонстрирует разницу в строении молекул XXX, XXXI и XXXII. Так, в структуре XXXII изопропилфосфонатные группы разворачиваются вокруг связей C(1)–N таким образом, что с центральной плоскостью C(1)–N–C(2)–C(2′)–N′–C(1′) сближаются не атомы P, а атомы C(3) метильных групп.

Расстояния H...O в соединениях XXXI и XXXII равны 2,27 и 2,51 Å, углы при атоме H 110 и 103°. Тот же атом H участвует и в МВС, т.е. мы имеем дело с блоком 1*д*-МВС. Второй атом H образует МВС с атомом кислорода или хлора.

Следует обратить внимание на еще одну особенность кристаллической структуры XXXII. Атом O(2) фосфонатной группы образует очень прочную водородную связь с атомом кислорода молекулы воды, (O_W) (расстояние O(2)...O_W 2,423 Å), причем для атома H зафиксировано два положения: одно вблизи атома O_W (расстояния O_W–H_W'' 1,04, H_W''...O(2) 1,39 Å; угол при атоме H_W'' 177°), второе вблизи атома O(2) (расстояние O(2)–H[O(2)] 0,69, H[O(2)]...O_W 1,74 Å и угол при атоме H[O(2)] 170°). Для молекулы воды этот атом водорода третий (по существу, заимствованный от HCl), превращающий ее в катион H_3O^+, для группы PO_3H^- он лишний, превращающий ее из фосфонатной в фсфоновую PO_3H_2. Таким образом, структуру XXXII можно трактовать и как $2[(H_3O)^+Cl^-] \cdot H_4$eddiph, т.е. как бис-цвиттер-ионный аддукт этилендиаминди(изопропилфосфоновой) кислоты и бис(хлорида гидроксония), и как $(H_6\text{eddiph})^{2+}(Cl^-)_2 \cdot 2H_2O$, т.е. как дигидрат дихлорида ди(изопропилфосфоно)этилендиаммония. Поскольку соединение XXXII образуется при растворении H_4eddiph в концентрированном водном растворе соляной кислоты, то возникает вопрос о механизме передачи протона от HCl на молекулы воды или H_6eddiph. Здесь следует иметь в виду, что ион Cl также участвует в образовании водородных связей (рис. 12, *а*). Одну из них он образует с молекулой воды, вторую – с протонированным атомом кислорода фосфонатной группы, третью – с атомом азота через его аммонийный протон. Перечисленные H-связи имеют следующие параметры: первая – O_W...Cl 3,019, H_W...Cl 2,20 Å, угол при атоме H 176°; вторая – O(1)...Cl 2,991, H[O(1)]...Cl 2,17 Å, угол 177°; третья – N...Cl 3,126, H...Cl 2,76 Å,

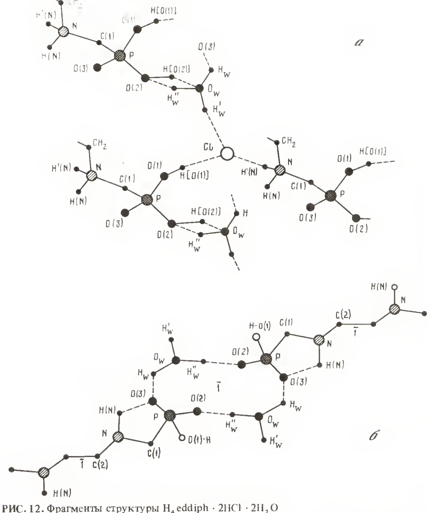


РИС. 12. Фрагменты структуры H_4eddiph · 2HCl · $2H_2O$

а – схема Н-связей между H_4eddiph, H_3O^+ и Cl^-, *б* – схема цетросимметричного 4Н-цикла

угол при атоме Н 168°, что указывает на относительную прочность двух первых связей по сравнению с третьей.

Участие атома Cl в образовании трех Н-связей позволяет предположить три механизма передачи протона: первый состоит в простой передаче протона с HCl на H_2O с превращением последней в катион гидроксония, второй – в передаче протона с HCl на атом О фосфонатной группы с превращением ее в фосфоновую, а молекулы H_4eddiph в целом в катион H_6eddiph^{2+}. Сверхпрочная Н-связь O_W–H''_W...O(2) усиливает двойственную трактовку соединения в целом. Третий механизм депротонирования HCl заключается в передаче протона на атом азота. Этот механизм предполагает, что само

цвиттер-ионное строение комплексона создается в процессе его взаимодействия с HCl и водой: сначала происходит кватернизация азота за счет протона HCl, а затем ионизация фосфоновой группы путем передачи протона на H_2O с превращением последней в катион H_3O^+.

Представляет интерес и общий мотив обсуждаемой структуры. Катион гидроксония образует Н-связи не только с атомом O(2) и ионом Cl^-, но и с атомом O(3) фосфонатной группы соседнего комплексона. Как видно из рис. 12, *б*, такие Н-связи между двумя комплексонами образуют центросимметричные пары, в результате чего создаются 12-членные циклы, содержащие четыре Н-связи (4Н-циклы). Поскольку сами молекулы комплексонов также центросимметричны, в совокупности это приводит к цепям из молекул H_4eddiph и ионов H_3O^+. Связи N–H(N)...O(3′), а также упоминавшиеся выше связи O...Cl (атомов O комплексонов и катионов H_3O^+ с ионами Cl^-) объединяют эти цепи в сетки.

В структурах XXX и XXXI системы МВС носят трехмерный характер. Можно предположить, что отсутствие Н-связей между сетками в соединении XXXII объясняется разворотом изопропилфосфонатных групп в этой структуре по сравнению со структурой XXXI, в результате чего обе метильные группы изопропильного фрагмента располагаются по одну и ту же сторону от центральной плоскости молекулы и по разные ее стороны в двух половинах молекулы (см. рис. 11), блокируя сближение молекул друг с другом и препятствуя образованию трехмерного каркаса за счет Н-связей.

Учитывая слабость или отсутствие внутримолекулярных связей N–H...O в диаминофосфоновых комплексонах, трудно ожидать, чтобы комплексы металлов с такими комплексонами в качестве лигандов были сходны по строению с исходными комплексонами. Структурные данные известны только для одного комплекса металла с фосфоновым комплексоном класса H_2edda – моногидрата аквадигидроэтилендиаминди(изопропилфосфонато)меди(II), $[Cu(H_2O)(H_2eddiph)] \cdot H_2O$ [60]. В этом комплексе меди анион $H_2eddiph^{2-}$ действительно имеет совершенно иное строение, чем молекула самого комплексона H_4eddiph – не открытое, а закрытое. Поэтому более детальное описание этого комплексона будет дано в конце следующего раздела.

3.2. Закрытые диаминные комплексоны

Все структурно исследованные диаминные комплексоны и анионы закрытого типа, за исключением $H_4edds \cdot 5H_2O$, относятся к классу H_4edta и содержат один и тот же этилендиаминный центральный фрагмент. Как видно из табл. 5, четыре из них – диаминокарбоновые и один – диаминометилфосфоновый. В список включен также триаминокарбоновый комплексон H_5dtpa, который можно рассматривать как производный от диаминокарбонового комплексона закрытого типа (см. ниже).

гош-Строение центрального фрагмента комплексонов класса H_4edta создает возможность сближения двух половин комплексона и образования перекрестных Н-связей между ними. Это означает, что в таких комплексонах возможны не только пятичленные Н-циклы (или шестичленные при

замене ацетатной группы на пропионатную или β-оксиэтильной на γ-оксипропильную), но и более сложные циклы с участием в них обоих атомов азота. Это прежде всего восьмичленные этиленаминглицинатные *2а*, этиленаминглициновые *2б*, этиленаминизоглициновые *2в* и, в принципе, этилендиаминоксиэтильные *2г*, обозначенные в соответствии с работой [29] и приведенные на схеме 2 циклы – аналоги циклов *1а*, *1б*, *1в*, *1г*.

Схема 2

2а *2б* *2в* *2г*

Понятно, что при замене ацетатных групп на пропионатные, а β-оксиэтильной на γ-оксипропильную циклы превратятся в девятичленные (n = 2 на схемах).

3.2.1. Закрытые диаминные карбоновые комплексоны

К числу комплексонов этого типа относится сама кислота H_4edta (XIX) и калиевая соль аниона H_2edta^{2-} (XXII). И в комплексоне XIX и в анионе XXII середина связи CH_2-CH_2 центрального фрагмента пересекает кристаллографическую ось 2; обе половины комплексона эквивалентны. В обоих случаях в перекрестных Н-связях участвуют депротонированные группы CH_2COO^-; восьмичленные циклы относятся к типу *2а*. Кроме того, в каждой половине молекулы существуют и связи N–H...O со "своими" группами CH_2COO^- и CH_2COOH в случае H_4edta и CH_2COO^- в случае H_2edta^{2-} (рис. 13). Все внутримолекулярные связи в этих молекулах трифуркатны.

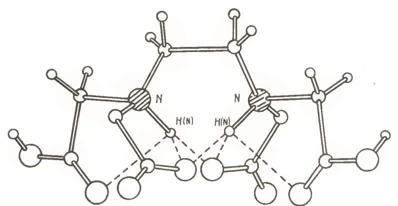


РИС. 13. Строение молекулы H_4edta (XIX)

В комплексоне каждая половина комплекса характеризуется символом 1*а*-1*б*-2*а*, в анионе – 1*а*-1*а*-2*а*. Две из четырех ацетатных групп (в H_4edta – протонированные CH_2COOH) лежат в экваториальной плоскости комплексона, а две другие приблизительно перпендикулярны этой плоскости.

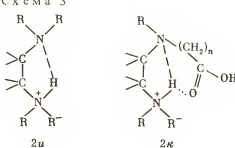
Сходное с H_4edta строение имеет и молекула этилендиаминдиянтарной кислоты H_4edds (*S,S*-энантиомер), хотя эта кислота относится к классу H_2edda, а не к H_4edta. Молекула H_4edds также располагается на кристаллографической оси 2, пересекающей середину связи CH_2-CH_2 этилендиаминного фрагмента, что способствует образованию трифуркатных внутримолекулярных Н-связей с перекрестными восьмичленными Н-циклами. Правда, замена двух независимых ацетатных ветвей (групп $-CH_2COO^-$ и $-CH_2COOH$) в каждой половине молекулы на одну разветвленную $CH(COO^-)CH_2COOH$ (и атом Н) приводит к тому, что пятичленный Н-цикл типа 1*б* заменяется на шестичленный[8]. В остальном же сохраняется та же структура внутримолекулярных Н-связей: комбинации 1*а*-1$б_2$-2*а* в обеих частях молекулы.

Моноаминным аналогом $H_4edds \cdot 5H_2O$ следовало бы считать H_4ids (V): в обоих случаях цвиттер-ионное строение реализуется за счет анионного (депротонированного) центра на α-карбокси-, а не на β-карбоксигруппе. Но различие между H_4edds и H_4ids заключается в том, что в каждой половине молекулы H_4edds карбоксильная и карбоксилатная группы замкнуты на один и тот же бетаиновый атом водорода, а не на два разных атома Н. Второй аммонийный атом водорода остается пассивным к образованию ВВС. В этом смысле строение молекулы H_4edds приближается к структурам, типичным для комплексонов класса H_4edta.

Совершенно иная ситуация возникает в циклогександиаминтетрауксусной кислоте, $H_4cdta \cdot H_2O$. В этом комплексоне наблюдается асимметрия в размещении водородных атомов, значительно более глубокая и принципиальная, чем, например, в описанной выше структуре $H_4dhbta \cdot 2H_2O$. Вопреки общепринятому представлению структурное исследование $H_4cdta \cdot H_2O$ показало, что асимметризация касается самого бетаинового строения. В отличие от других диаминных комплексонов H_4cdta является не бис-, а лишь моно-цвиттер-ионом: протонируется (кватернизуется) только один из двух атомов азота; второй сохраняет тригонально-пирамидальную координацию и несет две протонированные карбонатные группы CH_2COOH и неподеленную электронную пару.

Строение комплексона XXVI показано на рис. 14. Из-за отсутствия водорода при атоме N(2) происходит поворот всего фрагмента молекулы, связанного с атомом N(1), вокруг связи C(1)–N(1) так, что атом H[N(1)] сближается не с кислородным атомом O(2), а с атомом N(2), в результате чего образуется связь N(1)–H...N(2) [N...N 2,825(3), H...N 2,25(4) Å и угол при H 116(3)°]. Возникает пятичленный этилендиаминный Н-цикл (2*и*, см. схему 3).

[8] О существовании Н-связей, образующих шестичленные Н-циклы типа 1*б* (по принятой нами номенклатуре), авторы работы [27] не упоминают. Расстояние N...O в этом цикле (2,952 Å) существенно больше, чем в двух других (2,668 Å в цикле 1*а* и 2,784 Å – в 2*а*).



Насколько нам известно, о существовании в комплексонах водородных связей N–H...N впервые упоминается только в работе [23]. Н-Связь здесь трифуркатна с комбинацией Н-циклов 1*а*-1*б*-2*и*.

Асимметричное бетаиновое строение обнаружено и в единственном структурно исследованном триаминном карбоновом комплексоне H_5dtpa (рис. 15). Этот комплексон проявляет себя не как трис-, а лишь как бисцвиттер-ион. На первый взгляд несколько неожиданным является тот факт, что протонируются не два боковых (обладающих более высокой степенью основности) атома азота, а центральный и один из боковых атомов азота (атомы N(1) и N(2) на рис. 15). Трифуркатная Н-связь с участием H[N(2)] создает блок циклов 1*а*-1*б*-2*а*, аналогичный найденному в H_4edta. Сходство наблюдается не только в способе сочленения Н-циклов, но и в геометрии трифуркатной связи, так что этот фрагмент H_5dtpa мож-

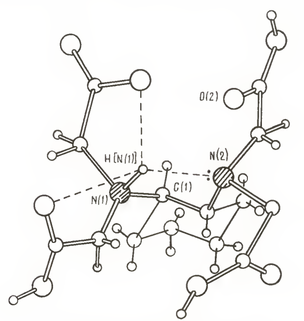


РИС. 14. Строение молекулы H_4cdta (XXVI)

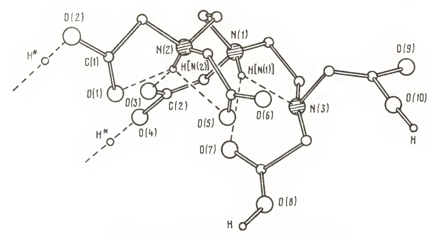


РИС. 15. Строение молекулы H_5dtpa (XXXIII)

но рассматривать как молекулу H_4edta с замещением одной из ацетатных ветвей на этиленаминдиацетатную группу. Возможно, что именно это обстоятельство и предопределяет асимметричность бетаинового строения H_5dtpa [23, 29].

Добавление этиленаминдиацетатного фрагмента с депротонированным атомом N(3) приводит к образованию не только пятичленного этилендиаминного Н-цикла типа 2*и*, аналогичного найденному в H_4cdta, но одновременно и к включению его в восьмичленный цикл (см. схему 3). Такой восьмичленный цикл мы обозначили как 2*к*[9].

В целом комбинацию внутримолекулярных Н-циклов в H_5dtpa можно характеризовать символом 1*а*-1*б*-2*а*,2*к*[10].

3.2.2. Закрытые диаминные карбоновые комплексоны класса H_4edta *и комплексонаты металлов* M_2L *и* ML

Прежде чем перейти к единственному исследованному закрытому диметилфосфоновому комплексону H_8edtph (см. табл. 5), логично поставить вопрос, можно ли рассматривать закрытые аминокарбоновые комплексоны, подобно открытым, как заготовки для образования соответствующих комплексонатов металлов?

---

[9] Цифра 2 означает, что в цикле участвуют два атома N. Буквы *д, е, ж* и *з* сохранены для циклов с участием фосфонатных и фосфоновых групп, как в случае моноаминных комплексонов. В статье [36] циклы 2*и* и 2*к* были обозначены как 3*а* и 3*б*.

[10] Впрочем, как показано на рис. 15, атом H* участвует в сильной и симметричной межмолекулярной водородной связи O(2)...H*...O(4). В обеих ацетатных группах соседних молекул, участвующих в этих связях, неравноценность расстояний C–O примерно одинакова [C(1) – O(1) ≅ C(2) – O(3) ≅ 1, 22 Å, C(1) – O(2) ≅ C(2) – O(4) ≅ ≅ 1,22 Å]. Поэтому атом H* с тем же основанием можно отнести не к ацетатной группе, связанной с атомом N(2), а к ацетатной группе, связанной с атомом N(1). В такой интерпретации комбинацию Н-циклов в H_5dtpa можно описать символом 1*а*-1*а*-2*б*, 2*к*.

Многочисленные структурные данные по диаминокарбоновым комплексонатам металлов дают на этот вопрос положительный ответ, причем это относится и к комплексонатам состава M_2L, и к комплексонатам состава ML. Например, молекулу кислоты H_4edta с симметрией 2 и *гош*-строением центральной этилендиаминной перемычки вполне можно считать прототипом димолибденового комплекса в $Cs_2[O_2Mo(\mu\text{-}S)_2(\mu\text{-}edta)MoO_2] \cdot 2H_2O$ [61], где два атома Mo, связанные двойным тио-мостиком, дополнительно скрепляются анионом $edta^{4-}$, также имеющим *гош*-строение. Здесь ось 2 проходит через середину связи CH_2-CH_2 и центр ромба Mo(S)(S)Mo. Конечно, присутствие мостиковых атомов серы несколько увеличивает расстояние Mo...Mo (по сравнению с H...H в комплексоне), но это приводит лишь к незначительному развертыванию в целом закрытой конфигурации комплексона. Аналогичное строение имеют комплексонаты $K[Mo(\mu\text{-}OH)_2(\mu\text{-}CH_3COO)(\mu\text{-}edta)Mo]$ [62], $Ba[O_2W(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}edta)WO_2] \cdot 5H_2O$ [63] и некоторые другие комплексы Mo и Cr.

Если же заменить бетаиновые атомы водорода при атомах N на один атом металла и тем самым усилить "свертку" двух половин комплексона, то мы получим октаэдрический анион $[M(edta)]^{n-}$, типичный для большинства переходных металлов. Легкость получения и прочность таких комплексных анионов можно объяснить именно тем, что сама H_4edta по своей структуре и геометрическим параметрам представляется отличной заготовкой для гексадентатного комплексообразования. Аналогичным образом простая замена двух атомов H при атомах N на один атом металла в *S,S*-H_4edds приводит к структуре, характерной для комплексов $[M(S,S\text{-}edds)]^{n-}$. Примером может служить комплекс $Li[Co(S,S\text{-}edds)] \cdot 3H_2O$ [64].

Комплексон H_4cdta, как было сказано выше, имеет асимметричное строение. Однако и он представляет собой столь же удобную заготовку для комплексообразования. Ведь замена бетаинового атома H, который имеется у одного (кватернизованного) атома N, на атом металла и присоединение к тому же атому металла второго атома N через его неподеленную пару делает оба атома азота вполне эквивалентными и приводит к образованию симметричного комплекса с гексадентатным анионом $cdta^{4-}$. Такое строение имеют комплексы $K[Mn(cdta)] \cdot H_2O$ [65], $Ca[Fe(cdta)H_2O]_2 \cdot 8H_2O$ [66], $Cu[Cu(cdta)] \cdot 4H_2O$ [67] и $Zn[Zn(cdta)] \cdot 6H_2O$ [68]. В двух последних комплексах при формальном составе M_2L только один из двух атомов металла играет роль комплексообразователя по отношению к $cdta^{4-}$.

Подход к строению молекулы триаминного комплексона H_5dtpa, как к производной от H_4edta, позволяет понять особенности строения комплексонатов железа на основе H_5dtpa. Структурно исследованы комплексы $(CN_3H_6)_2[Fe(dtpa)] \cdot 3H_2O$ [69] и $Ba[Fe(Hdtpa)](ClO_4) \cdot 4H_2O$ [70]. В обоих случаях атом металла заменяет бетаиновые атомы водорода при двух атомах N и присоединяет третий атом N через его неподеленную пару. Это приводит к замыканию на металл обоих этилендиаминных фрагментов и четырех из пяти карбоксильных групп. Общая конфигурация комплексов $[Fe(dtpa)]^{2-}$ и $[Fe(Hdtpa)]^{-}$ (рис. 16) в принципе такая же, как и исход-

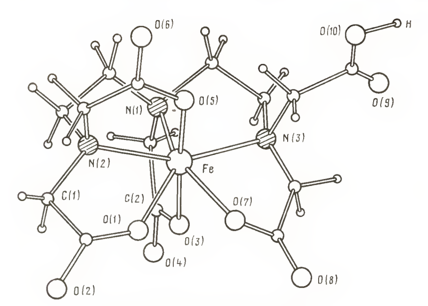


РИС. 16. Строение комплекса $[Fe(dtpa)]^{2-}$

ной H_5dtpa (рис. 15). Происходит лишь небольшое дополнительное "свертывание" органического лиганда при сравнительно небольшом изменении взаимной ориентации этилендиаминных и глицинатных фрагментов. В обоих комплексах железа остается свободной (не замыкается на металл) та же ацетатная ветвь бокового атома N, которая не участвует в образовании Н-цикла в исходной кислоте.

3.2.3. Закрытый диаминный фосфоновый комплексон

Этилендиаминтетра(метилфосфоновая) кислота пока единственный представитель фосфоновых кислот, относящихся к классу H_4edta, для которого установлена кристаллическая структура. Соединение имеет состав H_8edtph · H_2O (XXVII), строение молекулы показано на рис. 17. При сопоставлении общего вида молекул этого комплексона и H_4edta можно обнаружить их подобие. В обоих случаях этилендиаминная перемычка имеет *гош*-строение и две кислотные группы (по одной на каждом атоме N) "смотрят" наружу – составляют продолжение центрального фрагмента, а две другие свернуты к середине комплексона по противоположные стороны от средней плоскости центрального фрагмента. Но на этом аналогия и кончается. Во-первых, в H_8edtph · H_2O "наружные" кислотные группы разные: одна (слева на рис. 17) фосфонатная, вторая (справа) фосфоновая; следовательно, различны, и вторые группы, свернутые к середине (фосфоновая и фосфонатная соответственно). Во-вторых, в молекуле H_8edtph · H_2O в отличие от H_4edta внутримолекулярные водородные связи типа N–H...O почти нацело отсутствуют. Это касается прежде всего перекрестных Н-связей. Кратчайшие расстояния между бетаиновыми ато-

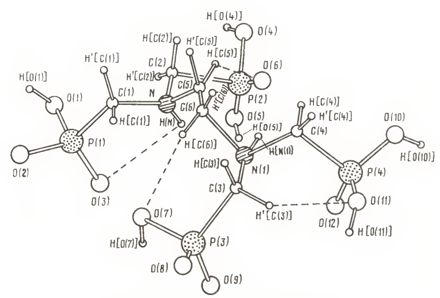


РИС. 17. Строение молекулы H_8edtph (XXVII)

мами водорода и атомами O кислотных групп другой половины молекулы составляют 3,79 Å [H(N)...O(7)] и >4 Å [H[N(1)]...O(5)]. Из возможных внутримолекулярных водородных связей N–H...O, относящихся к одной половине комплекса, можно говорить лишь о N–H(N)... ...O(3) [расстояние H(N)...O(3) 2,61 Å, угол при атоме H 110° (цикл 1g)]. Аналогичный цикл в другой половине комплексона, замыкаемый через связь N(1)–H[N(1)]...O(12), не образуется, ибо расстояние H[N(1)]... ...O(12) составляет 3,20 Å. В-третьих, как видно из рис. 17 и приведенных расстояний, симметрия молекулы нарушена весьма существенно.

Таким образом, этот первый пример диаминофосфонового комплексона класса H_4edta подтверждает результаты структурных исследований фосфоновых комплексонов классов H_2edda и H_2ida: внутримолекулярные водородные связи типа N–H...O либо очень слабы, либо вовсе отсутствуют; конформацию молекулы и ее искажения (в данном случае асимметризацию двух эквивалентных по составу половин молекулы) определяют главным образом межмолекулярные H-связи и упаковочные эффекты.

Вместе с тем этот первый пример вносит и некоторые новые элементы в анализ особенностей стереохимии фосфоновых комплексонов, реальность и существенность которых надлежит проверить на других примерах. Речь идет о двух особенностях молекулы H_8edtph.

Первая из них заключается в появлении слабых (вероятнее всего "контактных") внутримолекулярных H-связей типа C–H...O. В двух таких связях участвуют CH_2-группы центрального этилендиаминного фрагмента и атомы O "своих" свернутых к центру кислотных групп: во-первых, связь C(5)–H[C(5)]...O(6) с атомом O фосфоновой группы [H[C(5)]...O(6) 2,27(6) Å, угол при H 142(7)°], во-вторых, связь C(6)–H[C(6)]...O(7) с

атомом О фосфонатной группы [H[C(6)]...O(7) 2,35(7) Å, угол при атоме H 141(7)°]. Кроме того, существует ВВС, относящаяся только к одной (см. на рис. 17, справа) части молекулы. Это связь C(3)–H′[C(3)]...O(11) между метиленовой группой метиленфосфонатной ветви и гидроксильным атомом кислорода метиленфосфоновой ветви. Расстояние H′[C(3)]... ...O(11) равно 2,37(7) Å, угол при атоме H 146(7)°. Эта внутримолекулярная C–H...O связь в правой части молекулы в каком-то смысле уравновешивает уже упомянутую выше тоже слабую связь N–H...O в левой части молекулы.

Выше уже отмечалось, что водородные связи типа C–H...O в аминокислотах, пептидах и других родственных соединениях встречаются достаточно часто, причем охотнее всего в них принимают участие CH_2-группы, соседние с атомами азота, как это и имеет место в данном случае. Авторы [42] провели статистический анализ взаимодействий C–H...O на основе нейтронографических данных по 113 соединениям. Как упоминалось выше, по данным этих авторов верхний предел для расстояний H...O в таких связях ~2,4 Å, нижний предел для угла при H ~100°. К этим значениям, характеризующим очень слабые H-связи, близки и параметры упомянутых выше взаимодействий C–H...O в молекуле H_8edtph.

Второй новый элемент, вносимый рассматриваемой структурой, заключается в присутствии в кристаллической структуре очень своеобразного межмолекулярного H,H-цикла: бетаиновые атомы H обоих аминных узлов образуют H-связи с одним и тем же атомом кислорода O(9) фосфонатной группы соседней молекулы. В результате возникает почти плоский семичленный цикл, вероятно усиливающий "свертку" центрального этилендиаминного фрагмента. Сходные семичленные H,H-циклы с атомом O, хелатирующим два атома H,

```
      C(5)—C(6)
 \N /         \N(1)/
 / |           |  \
  H(N)        H[N(1)]
     .         .
       .     .
        O(9)
         |
        P(3)
       / | \
```

присутствуют в ряде структур других типов, например в комплексе тетрахлорпирокатехина с трифенилфосфиноксидом [71] и тетрахлоркатехола с трифениларсиноксидом [72].

Насколько обе эти особенности H_8edtph типичны для диаминофосфоновых комплексонов класса H_4edta, можно будет судить лишь после значительного расширения структурного материала. Но так или иначе можно с большой долей уверенности утверждать, что асимметрия в общей конформации молекулы H_8edtph (при полной "симметрии" в структурной формуле) определяется не только общим влиянием МВС и упаковки молекул, но в большей степени вполне конкретными (внутримолекулярными) связями C–H...O и участием в межмолекулярном H,H-цикле только одного атома O одной фосфонатной группы.

3.2.4. *О диаминных комплексонатах класса этилендиаминдиуксусной кислоты* H_2edda *с закрытой конфигурацией*

Все рассмотренные комплексоны класса H_2edda по своей конформации относятся к группе открытых; перекрестных Н-связей, даже очень слабых, в них нет. Принимая во внимание непрочность внутримолекулярных Н-связей в алкилфосфоновых комплексонах вообще и в комплексонах с двумя атомами Н на азоте в особенности, можно полагать, что для таких комплексонов закрытое строение с перекрестными Н-связями вообще неосуществимо. Иначе говоря, в нижнем левом секторе табл. 5 вообще не может оказаться ни одного диаминофосфонового комплексона. Заполнение этого сектора относительно маловероятно и диаминокарбоновыми комплексонами класса H_2edda, в которых внутримолекулярные Н-связи, как правило, так же слабы. Рассмотренный выше пример H_4edds является в этом отношении исключением.

Сказанное, однако, не означает, что в комплексах металлов такие комплексоны не могут изменить строение и оказаться замкнутыми на один атом металла. Сама непрочность внутримолекулярных водородных связей типа N–H...O в открытых комплексонах класса H_2edda в сочетании с конформационной подвижностью системы в алифатических цепях и большой выигрыш в энергии связывания при замене связей N–H...O на N–M–O предопределяет такую возможность. Среди диаминокарбоновых кислот примерами могут служить мономерные [Co(en)(edda)]ClO_4 [73], [Co(1,2-pn)(edda)]Cl · H_2O [74] (en – этилендиамин, 1,2-pn – 1,2-диаминопропан) и димерный (с двойным ОН-мостиком) [Cr_2(μ-OH)$_2$(edda)$_2$] · $4H_2O$ [75] комплексы. Во всех трех комплексах анион edda^{2-} играет роль тетрадентатного лиганда, координируемого через оба атома азота и через два аниона кислорода разных карбоксилатных ветвей. Этилендиаминный фрагмент имеет *гош*-строение, этилендиаминный и два глицинатных металлоцикла "свернуты" на один общий центр – атом металла.

Для диаминофосфоновых комплексонов класса H_2edda пока известен лишь один структурно исследованный комплекс, уже упомянутый в разделе 3, а именно [Cu(H_2O)(H_2eddiph)] · H_2O [60]. Строение этого комплекса представлено на рис.18. Лиганд и здесь тетрадентатен: этилендиаминный металлоцикл имеет *твист*-строение, конформация иминометиленфосфонатных циклов близка к конформации конверта. Атом Cu имеет квадратную координацию, которая дополняется до пирамидальной молекулой воды. Метильные группы изопропильных узлов располагаются симметрично в обеих частях комплекса. В каждой части одна метильная группа находится (связь С–С) примерно в средней плоскости координационного квадрата, вторая – перпендикулярна этой плоскости. Эти последние группы в обеих частях молекулы направлены от средней плоскости комплекса в сторону, противоположную апикальной молекуле воды, и эффективно экранируют шестое координационное место в полиэдре атома меди.

В кристалле рассматриваемые комплексы меди образуют довольно интересные межмолекулярные Н-связи, в частности межмолекулярные Н,Н-циклы и Н,М,Н-циклы [76], в которых участвуют сохраняющиеся (в классе H_2edda) "вторые" аммонийные атомы Н. Так, например, атом O(5) фосфо-

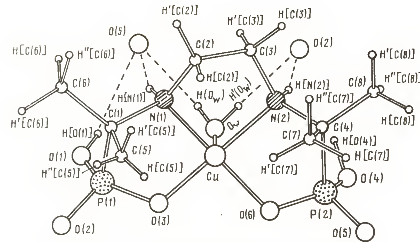


РИС. 18. Строение комплекса $[Cu(H_2O)(H_2eddiph)]$

натной группы соседнего комплекса акцептирует на себя сразу три атома водорода: H[O(1)] (гидроксильный фосфонатной группы), H[N(1)] и $H(O_W)$, создавая два сопряженных цикла[11] (см. рис. 18): семичленный с фрагментом H[O(1)]---O(1)–P(1)–C(1)–N(1)–H[N(1)] и шестичленный с фрагментом H[N(1)]–N(1)–Cu–O_W–$H(O_W)$. Таким же образом атом O(2) фосфонатной группы другого соседнего комплекса акцептирует другие атомы водорода: $H'(O_W)$ и H[N(2)], создавая шестичленный Н,М,Н-цикл с участием фрагмента $H'(O_W)$–O_W–Cu–N(2)–H[N(2)], но "не дотягивает" на себя третий атом водорода H[O(4)], расположенный в правой части комплекса симметрично атому H[O(1)] из левой его части (расстояние O(2)...H[O(4)] превышает 3 Å).

Одна из физико-химических особенностей фосфорсодержащих комплексонов по сравнению с карбоксилсодержащими заключается в значительном повышении устойчивости комплексов меди(II) по сравнению с устойчивостью комплексов других переходных металлов и цинка [77]. Особенно ярко это проявляется как раз при комплексообразовании H_4eddiph: разница в константах устойчивости комплексов Cu и Ni (ближайшего члена ряда Ирвинга–Вильямса) составляет ~9 порядков для нормальных комплексов и ~5 порядков для протонированных [77]. Несомненно, что образование описанной выше системы сопряженных межмолекулярных Н,Н- и Н,М,Н-циклов стабилизирует кристалл, а возможно, способствует также сохранению в водных растворах ассоциатов комплексов на основе этих циклов, т.е. стабилизирует и сами комплексы. В этом может заключаться одна из возможных причин столь резкого различия в устойчивости комплексов меди(II) и никеля(II).

Другая идея более радикальна. В работе [77] еще до проведения структурного исследования было высказано предположение, что в рассматривае-

[11] Понятно, что в результате создаются и другие Н,Н- и Н,М,Н-циклы, поскольку система связей в комплексе носит разветвленный характер.

мом соединении меди с анионом $H_2eddiph^{2-}$ фосфонатные группы депротонированы полностью, т.е. имеют состав PO_3^{2-}, а атомы H локализованы на атомах азота с сохранением узлов $>\overset{+}{N}H_2$. Структурное исследование этого предположения не подтвердило. Но не исключено, что именно такое бис-$(4^-,2^+)$цвиттер-ионное строение имеют комплексы $H_2eddiph^{2-}$ с другими металлами. И так как уже кватернизованные атомы азота в этом случае не могут координировать металл, устойчивость комплексов должна сразу резко снизиться.

Обе эти идеи, естественно, нуждаются в проверке.

Заключение

Настоящая работа является продолжением исследований тех же авторов [36] (дополнительно рассмотрены материалы по кристаллохимии аминофосфоновых комплексонов).

Главное внимание в ней уделено обсуждению различий в строении аминокарбоновых и аминофосфоновых комплексонов. Основные выводы могут быть сформулированы следующим образом.

1. Все имеющиеся структурные данные подтверждают, что в кристаллическом состоянии, так же как и в растворах, и карбоновые и фосфоновые комплексоны всегда имеют цвиттер-ионное строение, причем из структурных данных по смешанным аминокарбоновым-фосфоновым кислотам следует, что склонность к депротонированию у фосфоновых групп выражена сильнее, чем у карбоновых.

2. По склонности к образованию внутримолекулярных H-связей и прочности H-циклов все рассмотренные комплексоны можно разделить на три группы:

а) аминокарбоновые комплексоны, содержащие по одному аммонийному атому H на атоме N (карбоновые комплексоны классов H_3nta и H_4edta);

б) аминокарбоновые комплексоны, содержащие по два аммонийных атома H на атоме N (карбоновые комплексоны классов H_2ida и H_2edda);

в) аминофосфоновые комплексоны.

Прочность и частота образования H-циклов в первой из этих трех групп комплексонов существенно выше, чем в двух других.

3. В первой из этих трех групп комплексонов гораздо сильнее выражена склонность к единообразию в конформации, к "сборке" комплексона из стандартных блоков, к переносу блоков, типичных для моноаминных комплексонов, на диаминные комплексоны открытого типа. Строение молекул карбоновых комплексонов классов H_2ida и (как, вероятно, выяснится в будущем) H_2edda, как и молекул аминофосфоновых комплексонов, значительно более разнообразно из-за воздействия МВС и межмолекулярных дисперсионных сил и, как следствие, менее предсказуемо.

4. Комплексоны первой из этих трех групп – карбоновые моноаминные, диаминные (как открытого, как и закрытого типов) и триаминные – выступают как заготовки для структурообразования их комплексных солей с заменой внутримолекулярных H-циклов на аналогичные металло-

циклы, что позволяет распространить представление о блочном строении молекул комплексонов на комплексы металлов на их основе. В отношении карбоновых комплексонов второй группы и фосфоновых комплексонов безотносительно к числу атомов H при атомах N этого сказать нельзя. Образование комплексов металлов может сопровождаться созданием металлоциклов, аналоги которых (H-циклы) в соответствующих комплексонах отсутствуют. Появление таких металлоциклов сближает комплексы металлов, возникающие на основе комплексонов второй и третьей группы, с комплексами металлов на основе комплексонов первой группы. Будущее покажет, насколько эта аналогия окажется близкой и всеобъемлющей.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. *Boman C.-E., Herbertsson H., Oskarsson A.* // Acta crystallogr. B. 1974. Vol. 30. P. 378–392.
2. *Bernstein J.* // Ibid. 1979. Vol. 35. P. 360–366.
3. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М.* и др. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23, № 5. С. 98–107.
4. *Школьникова Л.М., Полянчук Г.В., Дятлова Н.М.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1035–1041.
5. *Гаспарян А.В., Ободовская А.Е., Школьникова Л.М.* и др. // Всесоюз. совещ. по орган. кристаллохимии (15–19 мая 1984 г., Звенигород) : Тез. докл. Черноголовка, 1984. С. 151.
6. *Школьникова Л.М., Гаспарян А.В., Порай-Кошиц М.А.* и др. // ДАН СССР. 1985. Т. 283, № 3. С. 649–653.
7. *Полынова Т.Н., Чукланова Е.Б., Порай-Кошиц М.А.* // ДАН СССР. 1985. Т. 283, № 3. С. 673–677.
8. *Stanford R.H.*, jun. // Acta crystallogr. 1967. Vol. 23. P. 825–832.
9. *Whitlow S.H.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 1914–1919.
10. *Школьникова Л.М., Ободовская А.Е.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27, № 4. С. 125–134.
11. *Cody V., Hazel J., Langs D.* // Acta crystallogr. B. 1977. Vol. 33. P. 905–907.
12. *Школьникова Л.М., Донченко Н.В., Позняк А.Л.* и др. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27, № 5. С. 89–94.
13. *Школьникова Л.М., Темкина В.Я., Дятлова Н.М.* и др. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23, № 1. С. 135–139.
14. *Гаспарян А.В., Школьникова Л.М., Цирульникова Н.В.* и др. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26, № 3. С. 153–157.
15. *Daly J.J., Wheatley P.J.* // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 212–221.
16. *Cotrait M.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28, N 3. P. 781–785.
17. *Ladd M.F.C., Povey D.C.* // J. Cryst. Mol. Struct. 1973. Vol. 3. P. 15–23.
18. *O'Donell J.M., Day V.M., Hoard J.L.* // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12, N 8. P. 1754–1757.
19. *Cotrait M.* // Acta crystallogr. B. 1970. Vol. 26, N 8. P. 1152–1161.
20. *Cotrait M.* // C.r. Acad. sci. C. 1969. Vol. 268. P. 1848–1851.
21. *Полянчук Г.В., Школьникова Л.М.* и др. // Докл. АН СССР. (в печати).
22. *Ободовская А.Е., Школьникова Л.М., Атовмян Л.О.* и др. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24, № 3. С. 83–91.
23. *Школьникова Л.М., Полянчук Г.В., Дятлова Н.М.* // Комплексоны и хелатообразующие сорбенты. М.: ИРЕА, 1982. С. 116–128.
24. *Школьникова Л.М., Полянчук Г.В., Дятлова Н.М.* и др. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24, № 3. С. 92–99.

25. *Полянчук Г.В., Школьникова Л.М., Рудомино М.В.* и др. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26, № 4. С. 109–118.
26. *Школьникова Л.М., Гаспарян А.В., Ободовская А.Е.* и др. // XIV Всесоюз. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов: Тез. докл. Кишинев: Штиинца, 1985. С. 203–204.
27. *Scarbrough F.F., Voet D.* // Acta crystallogr. B. 1976. Vol. 32. P. 2715–2717.
28. *Школьникова Л.М., Дятлова Н.М., Кабачник М.И.* // VIII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений: Тез. докл. Казань. 1985. Ч. 1. С. 111.
29. *Школьникова Л.М., Полянчук Г.В., Дятлова Н.М.* и др. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25, № 2. С. 103–113.
30. *Григорьев А.И., Воронежева Н.И., Дятлова Н.М.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 125–129.
31. *Школьникова Л.М.* // II Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. М.: ИРЕА, 1983. С. 67.
32. *Hamilton W.C.* // Structural Chemistry and Molecular Biology / Ed. W.G. Freeman. San Francisco, 1968. P. 466–483.
33. *Koetzle T.F., Hamilton W.C., Parthasarathy R.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 2083–2090.
34. *Taylor R., Kennard O., Versichel W.* // Ibid. 1984. Vol. 40. P. 280–288.
35. *Taylor R., Kennard O., Versichel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 244–248.
36. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М.* // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27, № 2. С. 138–160.
37. *Школьникова Л.М., Дятлова Н.М., Полянчук Г.В.* // VII Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений: Тез. докл. Л., 1982. С. 193.
38. *Olovsson J., Jönsson P.-G.* // The Hydrogen Bond-Recent Development in Theory and Experiment / Ed. P. Schuster et al. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1976. P. 395–453.
39. *Jönsson P.-G., Kvick A.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 1827–1833.
40. *Lehmann M.S., Koetzle T.F., Hamilton W.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 2657–2663.
41. *Jose P., Pant L.M.* // Acta crystallogr. 1965. Vol. 18. P. 806–810.
42. *Taylor R., Kennard O.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. P. 5063–5070.
43. *Бельский Ф.И., Горюнова И.Б., Петровский П.В.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 1. С. 103–109.
44. *Daly L.L.* // J. Chem. Soc. A. 1967. N 11. P. 1708–1712.
45. *Фоменко В.В., Копанева Л.И., Порай-Кошиц М.А.* и др. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15, № 2. С. 268–274.
46. *Фоменко В.В., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16, № 4. С. 645–650.
47. *Battaglia L.P., Corradi A.B., Tani M.E.V.* // Acta crystallogr. B. 1975. Vol. 31, N 4 P. 1160–1168.
48. *Мазус М.Д., Биюшкин В.Н., Малиновский Т.И.* // Кристаллические структуры неорганических соединений. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 7–26.
49. *Полякова И.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 12. С. 1894–1900.
50. *Ананьева Н.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 10. С. 1556–1561.
51. *Ананьева Н.Н., Полякова И.Н., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 10. С. 1578–1584.
52. *Podder A., Dattagupta J.K., Saha N.N.* // Acta crystallogr. B. 1979. Vol. 35. P. 53–56.
53. *Ананьева Н.Н., Артамонова С.Д., Полынова Т.Н.* и др. // Координац. химия. 1975. Т. 1, № 4. С. 435.
54. *Синха У.Ч., Крамаренко Ф.Г., Полынова Т.Н.* и др. // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16, № 1. С. 144–145.
55. *Костромина Н.А., Новикова Л.Б., Горелов И.П.* // Координац. химия. 1975. Т. 1, № 7. С. 901–904.
56. *Филиппова Т.В., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* и др. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14, № 2. С. 280–285.
57. *Park J.J., Glick M.D., Hoard J.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. Vol. 91, N 2. P. 301–306.

58. *Ободовская А.Е., Школьникова Л.М., Селиверстова И.А.* и др. // Координац. химия. 1985. Т. 11, № 7. С. 974–982.
59. *Ободовская А.Е., Школьникова Л.М., Цирульникова Н.В.* и др. // Координац. химия. 1986. Т. 12, № 10. С. 1426–1433.
60. *Школьникова Л.М., Позняк А.Л., Бельский В.К.* и др. // Координац. химия. 1986. Т. 12, № 7. С. 981–990.
61. *Spivack B., Dori Z.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 11. S. 1173–1177.
62. *Kneale G.G., Geddes A.J., Sasaki Y.* et al. // J Chem. Soc. Chem. Communs. 1975. N 9. P. 356–357.
63. *Khalil S., Sheldrick B., Soares A.B.* et al. // Inorg. chim. acta. 1977. Vol. 25, N 2. P. 77–90.
64. *Pavelcik F., Majer J.* // Acta crystallogr. B. 1978. Vol. 34. P. 3582–3585.
65. *Rettig S.J., Trotter J.* // Canad. J. Chem. 1973. Vol. 51. P. 1303–1312.
66. *Cohen G.H., Hoard J.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88, N 14. P. 3228–3234.
67. *Филиппова Т.В., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // II Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. М.: ИРЕА, 1983. С. 71.
68. *Пожидаев А.И., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* и др. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14, № 4. С. 570–571.
69. *Чукланова Е.Б., Полынова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // XIV Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Иваново, 1981. С. 667.
70. *Чукланова Е.Б., Полынова Т.Н., Позняк А.Л.* и др. // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 11. С. 729–736.
71. *Матросов Е.И., Антипин М.Ю., Ахмедов А.И.* и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 4. С. 890–893.
72. *Farris F.F., Robinson W.R.* // J. Organometal. Chem. 1971. Vol. 31. P. 375–388.
73. *Чукланова Е.Б., Полынова Т.Н., Соболев А.В., Порай-Кошиц М.А.* // Координац. химия, 1984. Т. 10, № 2. С. 255–261.
74. *Halloran L.J., Caputo R.E., Willett R.D.* et al. // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14, N 8. P. 1762–1767.
75. *Srdanov G., Herac R., Radanovič D.J.* et al. // Inorg. chim. acta. 1980. Vol. 38, N 1. P. 37–42.
76 *Школьникова Л.М.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 3. С. 671–675.
77. *Дятлова Н.М., Кабачник М.И., Медведь Т.Я.* и др. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161, № 3. С. 607–610.

УДК 548.736.5

СТРУКТУРНО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ 2:1

И.В. Рождественская, Т.Ф. Семенова, В.А. Франк-Каменецкий

Введение

Известно, что среди слоистых силикатных и алюмосиликатных структур по соотношению тетраэдрических и октаэдрических слоев выделяются типы 1:1 (каолиниты, серпентины) и 2:1 (пирофиллит–тальк, смектиты, вермикулиты, слюды и хлориты) [1]. Минералы группы слоистых силикатов с соотношением слоев 2:1 широко распространены в природе и среди синтетических образований. Они встречаются почти во всех генетических типах пород и часто сами являются породообразующими минералами. Обладая способностью легко приспосабливаться к разнообразным физико-химическим и термодинамическим условиям, они фиксируют в особенностях своих структур изменения геологических обстановок. Установление взаимосвязи между условиями образования и кристаллохимическими особенностями этих минералов важно для решения ряда геологических и технологических вопросов. Все большее значение при моделировании природных процессов и промышленном использовании начинают приобретать синтетические слоистые силикаты типа 2:1 [2]. Рассмотрение этих вопросов связано с исследованием структурных и кристаллохимических особенностей данной группы минералов.

Кристаллохимии слоистых силикатов посвящен ряд работ [3–5] и др. В настоящем обзоре обобщаются результаты предыдущих исследований [6, 7] и приводятся новые данные по группе слюд, опубликованные за последние годы, а также сведения о структурах талька, пирофиллита и хлоритов. Рассмотрены общие для слоистых силикатов 2:1 кристаллохимические особенности строения, химизм, политипия, характер межслоевой связи. Использованы наиболее точные данные, полученные при исследовании монокристаллов методами рентгеновского и нейтронного структурного анализа, а также результаты электронографических исследований.

1. Общие кристаллохимические особенности

Данные о структуре слоистых силикатов 2:1 базируются на идеализированной модели Полинга [8], Брэгга [9] и Н.В. Белова [10, 11]. Структура слоистых силикатов 2:1 состоит из гексагональных или дитригональных сеток из тетраэдров и октаэдров, сочленяющихся между собой в слои (рис. 1). Сочленение происходит таким образом, что две тетраэдрические сетки (верхняя и нижняя), обращенные друг к другу своими вершинами, создают октаэдрическую сетку, основания же тетраэдров образуют внешние поверхности слоя 2:1. При сочленении тетраэдрических и октаэдрических сеток к трети вершин октаэдров не примыкают вершины тетраэдров, в этом случае в анионном каркасе ионы O^{2-} замещены

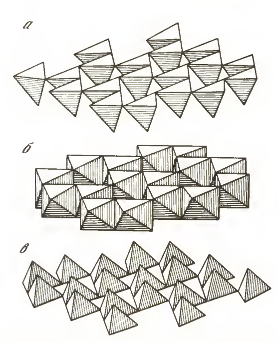


РИС. 1. Схема сочленения сеток тетраэдров (*а, в*) и сетки октаэдров (*б*) в силикатные слои

на OH^- или F^-. Такие слои, наложенные друг на друга, составляют структуру талька и пирофиллита (рис. 2, *а*). В слюдах они соединяются друг с другом межслоевыми катионами K^+, Na^+, Ca^{2+} и др., в смектитах и вермикулитах – молекулами воды и обменными катионами, в хлоритах – одноэтажными октаэдрическими сетками с группами OH^- в вершинах октаэдров (рис. 2, *б–г*).

Тетраэдрические сетки заселены в основном катионами Si^{4+}, которые могут быть замещены на трехвалентные катионы Al^{3+} и Fe^{3+}, что приводит к возникновению отрицательно заряженных слоев. Октаэдрические сетки заселены катионами Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Li^+ и др. При изоморфных замещениях в октаэдрах слоя 2:1 (трехвалентных катионов на двухвалентные или двухвалентных на одновалентные) также может возникать отрицательный заряд слоя. Перечисленные выше группы слоистых силикатов 2:1 различаются по величине отрицательного заряда слоев x (см. рис. 2). Компенсация отрицательного заряда осуществляется межслоевыми катионами.

В зависимости от того, заполнены ли все октаэдры в структуре двухвалентными катионами или $^2/_3$ из них – трехвалентными (в этом случае два заселенных октаэдра чередуются упорядоченно с одним незаселенным), силикаты 2:1 делятся на триоктаэдрические и диоктаэдрические подгруппы (рис. 3, *а, б*). Триоктаэдрические сетки заселены чаще всего ионами Mg^{2+} и Fe^{2+}, а диоктаэдрические – Al^{3+} и Fe^{3+}. Поскольку в хлоритовом пакете содержится две октаэдрические сетки (в трехэтажном

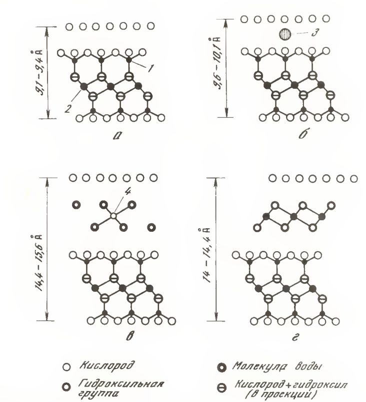


РИС. 2. Схематическое изображение структур слоистых силикатов 2:1 в проекции на плоскость (010) [5]

а – тальк–пирофиллит, *б* – слюды, *в* – смектиты и вермикулиты, *г* – хлориты. Катионы: *1* – тетраэдрический, *2* – октаэдрический, *3* – межслоевой, *4* – обменный

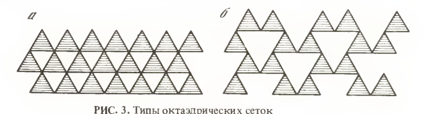


РИС. 3. Типы октаэдрических сеток

а – триоктаэдрическая, *б* – диоктаэдрическая

слое 2:1 и межслое), то здесь дополнительно выделяются ди-триоктаэдрическая подгруппа, в которой слои 2:1 диоктаэдрические, а межслой – триоктаэдрический, и три-диоктаэдрическая подгруппа с триоктаэдрическим слоем 2:1 и диоктаэдрическим межслоем (представители последней не встречены в природе).

В октаэдрических сетках слоев 2:1 в зависимости от взаимного расположения ОН-групп различаются *транс*-октаэдры, у которых ОН-группы

расположены в противоположных вершинах (на телесной диагонали октаэдра), и *цис*-октаэдры с OH-группами в смежных положениях (на ребре октаэдра).

Кристаллохимические формулы: талька – $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, пирофиллита – $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, слюды – в общем виде $XY_{2-3}Z_4O_{10}(OH, F)_2$, где X – состав катионов межслоевого промежутка, Y – состав катионов октаэдрической сетки, Z – состав катионов тетраэдрической сетки. В диоктаэдрических слюдах коэффициент при составляющей Y обычно равен 2, а в триоктаэдрических – 3, хотя в некоторых типах слюд (в основном литиевых) он может иметь и промежуточное значение.

В зависимости от химического состава описаны многие разновидности слюд, из которых по основным составляющим можно выделить следующие:

Диоктаэдрические

мусковит – $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
фенгит – $KAl_{1,5}R^{2+}_{0,5}(Al_{0,5}Si_{3,5})O_{10}(OH)_2$
парагонит – $NaAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
маргарит – $CaAl_2(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2$

Триоктаэдрические

флогопит – $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
аннит – $KFe^{2+}_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
сидерофиллит – $KFe^{2+}_2Al(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2$
ксантофиллит – $CaMg_2Al(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$

Литиевые[1]

полилитионит – $KLi_2Al(Si_4)O_{10}F_2$
трилитионит – $KLi_{1,5}Al_{1,5}(AlSi_3)O_{10}F_2$
тайниолит – $KLiMg_2(Si_4)O_{10}F_2$
циннвальдит – $KLiAlFe^{2+}(AlSi_3)O_{10}(F, OH)_2$

Некоторые иэ этих слюд представляют собой дискретные минеральные виды, которые не образуют между собой непрерывных изоморфных смесей.

Хлориты имеют общую формулу $Y_{5-6}Z_4O_{10}(OH)_8$, где Y – состав катионов октаэдрических сеток слоя 2:1 и межслоевого промежутка, Z – состав катионов тетраэдрической сетки. По характеру заполнения октаэдрических сеток и химическому составу в группе хлоритов можно выделить следующие разновидности [1]:

Триоктаэдрические

клинохлор – $(Mg_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$
шамозит – $(Fe^{2+}_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$
нимит – $(Ni_5Al)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$
пенантит – $(Mn, Al)_6(Al, Si)_4O_{10}(OH)_8$

---

[1] По своим структурно-кристаллохимическим особенностям литиевые слюды выделены в данном обзоре в отдельную подгруппу.

Диоктаэдрические

донбассит – $Al_{4+x/3}(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$

Ди-триоктаэдрические

кукеит – $LiAl_4(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$
судоит – $Mg_{2,3}(Al, Fe^{3+})_{2,7}(Al_{0,7}Si_{3,3})O_{10}(OH)_8$

Заряд октаэдрической сетки в слоистых силикатах 2:1 обычно скомпенсирован. В тальке и пирофиллите заряд тетраэдрической сетки также скомпенсирован, и связь между слоями осуществляется преимущественно ван-дер-ваальсовыми силами, хотя, как показал Гиз [12], определенный вклад вносит также и ионная составляющая, возникающая при небольших изоморфных замещениях в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

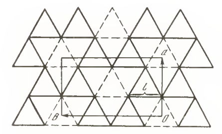


РИС. 4. Выбор кристаллографических осей *a* и *b* в структуре слоистых силикатов
Октаэдрическая сетка слоя 2 : 1

В слюдах избыточный отрицательный заряд тетраэдрической сетки, возникающий при замещении кремния катионами меньшей валентности, компенсируется зарядом межслоевых катионов. В хлоритах одноэтажные октаэдрические сетки межслоя связаны с трехэтажными слоями 2:1 в основном водородными связями, а также за счет непосредственного взаимодействия базальных атомов кислорода с катионами межслоя. Силы, действующие внутри слоев, значительно больше, чем между ними, благодаря чему для всех слоистых силикатов характерна совершенная спайность по плоскостям, параллельным слоям.

Особенности слоистой структуры, обусловливающие пластинчатый облик и совершенную базальную спайность, а также широко распространенный изоморфизм определяют большое разнообразие химического состава и физических свойств слоистых силикатов 2:1. Сложность кристаллохимической конструкции не всегда позволяет без определения структуры по косвенным данным надежно установить распределение изоморфов по позициям.

Кристаллографические оси *a* и *b* в слоистых силикатах 2:1 выбираются в плоскости, параллельной слоям, а ось *c* характеризует направление чередования слоев. Ось *a* проходит вдоль высот оснований октаэдров, а ось *b* – перпендикулярна ей, так что выполняется приблизительное равенство $b = a\sqrt{3}$ (рис. 4). Высота единичного слоя определяется толщиной октаэдрической сетки, двух тетраэдрических и межслоевого промежутка и равна примерно 9,1–9,4 Å в тальке и пирофиллите, 9,6–10,1 Å в слюде и 14,0–14,4 Å в хлоритах.

2. Политипия

Благодаря слоистому строению и псевдогексагональной симметрии сеток в слоистых силикатах 2:1 широко развито явление политипии – существование у элемента или соединения двух или более кристаллографических структур слоистого типа, которые отличаются последовательностью чередования слоев. Слои кристаллографически могут быть не тождественны, но должны быть сходны [13]. При описании различных политипов структура слоистых силикатов рассматривается как некоторая последовательность слоев, связанных друг с другом постоянным поворотом [14, 15] либо постоянными трансляционными смещениями слоев вдоль осей *a* и *b* [15, 16].

Вывод теоретически возможных политипных модификаций слоистых силикатов осуществлен Смитом, Йодером [14] и Б.Б. Звягиным [16, 17]. Далеко не все из них найдены в природе.

Для политипов слоистых силикатов обычно используются обозначения, предложенные Рамсделлом [18], где цифра означает число слоев, содержащихся в элементарной ячейке, а следующая за ней буква – сингонию (Тс – триклинная, М – моноклинная, О – ромбическая, Т – тригональная, Н – гексагональная). Например, 1Тс – однослойная триклинная, 3Т – трехслойная тригональная. Индексы 1 или 2 при букве М в случае моноклинной сингонии относятся к двум моноклинным структурам.

Для **пирофиллита** и **талька** выведено [19] шесть однослойных и двухслойных политипов, но в природе эти минералы найдены только в двух модификациях: 2М и 1Тс (пирофиллит) и 1Тс (тальк) [5, 17, 19].

При нарушении порядка в наложении слоев возникают неупорядоченные политипные модификации, которые широко распространены в природе, особенно в структурах талька.

Слюды. Для слюд теоретически возможны шесть политипных модификаций. Такой вывод был сделан Смитом и Йодером [14] в предположении, что угол между двумя векторами, соединяющими ионы K^+ в соседних слоях, может принимать только одно значение. Эти модификации приведены на рис. 5, здесь же даны углы относительного поворота слоев.

Более сложные политипные модификации слюд описаны в работах [15, 17, 20]. При нарушении порядка в наложении слоев возникают неупорядоченные политипные модификации слюд (1М*d*).

В настоящее время экспериментально обнаружены все простые политипные модификации слюд, кроме 6Н. В подавляющем большинстве случаев для триоктаэдрических слюд характерен политип 1М, для диоктаэдрических – $2M_1$; более многообразны политипы в литиевых слюдах (1М, $2M_2$, 3Т, реже $2M_1$). Политипы 3Т, $2M_2$ и 2О довольно редки. Более сложные политипы описаны в единичных случаях. Неупорядоченные политипные модификации встречаются во всех слюдах, но наиболее распространены в триоктаэдрических.

На возникновение тех или иных политипных модификаций слюд влияют [14, 21, 22] внутренний структурный контроль, а также условия образования и преобразования слюд. Наибольшая распространенность модификаций слюд 1М, $2M_1$ и 3Т объясняется [21] тригональной симметрией кислородных поверхностей, которой соответствует угол поворота слоев,

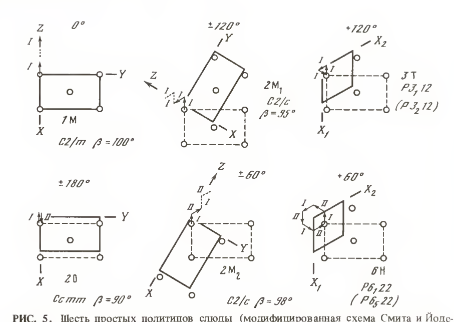


РИС. 5. Шесть простых политипов слюды (модифицированная схема Смита и Йодера [5])

Результирующая элементарная ячейка обозначена сплошной линией, исходная – пунктирной

кратный 120°, в то время как модификации $2M_2$ и 2O реализуются при угле поворота $(2n + 1) \cdot 60°$, допустимом при незначительных искажениях кислородной поверхности. Однако детальное уточнение структур политипов $2M_2$ и 2O показало, что кислородные поверхности в этих случаях не являются гексагональными, угол разворота тетраэдров достигает 11,5°. Большое влияние на последовательность наложения слоев оказывает координация межслоевого катиона. При углах разворота слоев, кратных 120°, вокруг межслоевого катиона образуется энергетически более стабильная октаэдрическая координация, чем при углах разворота $(2n + 1) \cdot 60°$ (координация "тригональная призма"), когда базальные атомы кислорода соседних сеток накладываются друг на друга.

Такеучи [23] связывает предпочтительную кристаллизацию диоктаэдрических слюд в модификации $2M_1$ не только с геометрическими особенностями искаженных слоев, но и с направлением O–H-связей [в данном случае наклоненных к плоскости (001)]. В триоктаэдрических слюдах, где связи O–H почти перпендикулярны плоскости (001), преобладающим политипом является 1M. Стейнфинк [24], основываясь на одинаковых структурных искажениях мусковита и феррифлогопита, считает, что явление политипии в большей степени должно связываться с упорядоченностью в расположении катионов, чем с наблюдаемыми структурными искажениями.

На образование тех или иных политипов также может влиять химическая конституция, условия образования и предшествующая история формирования слюд [4].

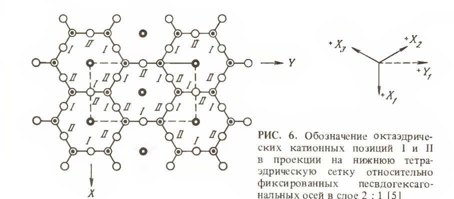


РИС. 6. Обозначение октаэдрических катионных позиций I и II в проекции на нижнюю тетраэдрическую сетку относительно фиксированных псевдогексагональных осей в слое 2 : 1 [5]

Хлориты. В связи с тем, что в структурах хлоритов чередуются слои двух разных типов (трехэтажный 2:1 и одноэтажный межслой), которые могут по-разному смещаться друг относительно друга и иметь разную относительную ориентацию, для этих минералов возможно большое разнообразие политипных модификаций. Последовательность наложения хлоритовых пакетов, под которыми понимается комбинация слоя 2:1 и межслоя, вдоль направления z определяет политипы (одно-, двух-, трех- и т.д. слойные структуры).

Политипы для однослойных структур выведены Бейли и Брауном [25]. Вывод основан на различных способах расположения межслоевой сетки над слоем 2:1 и наложения следующего слоя 2:1 на межслой. Бейли и Браун показали, что при заданной ориентации исходного слоя 2:1 (фиксируется ориентация псевдогексагональных осей, заселены октаздры типа I, рис. 6) теоретически возможны четыре типа хлоритовых пакетов, обозначаемых I или II (в зависимости от типа заселенности межслоевой сетки) (рис. 7, *а*), и *a* или *b* (в зависимости от варианта наложения межслоевой сетки на исходный слой 2 : 1) (см. рис. 7, *б*). Хлоритовые пакеты одного и того же типа могут накладываться друг на друга различным способом (1, 2, ..., 6, см. рис. 7, *в*), образуя 12 упорядоченных однослойных политипов и 6 полуупорядоченных структур [25, 26]. Полуупорядоченные политипы описываются в работе [26] как состоящие из пакетов одного и того же типа, накладывающихся друг на друга в неупорядоченной последовательности тремя родственными способами, которые связаны смещением пакетов вдоль псевдогексагональных осей на $\pm b/3$ (одинаковые по четности способы наложения пакетов, см. рис. 7, *в*) и допускают образование водородной связи между атомами кислорода слоя 2:1 и гидроксильными группами, принадлежащими межслою. Обозначения политипов приведены в табл. 1.

В действительности наблюдаются, как правило, именно такие модификации, причем из шести возможных чаще всего встречается только одна – из пакетов II*b*-2*n* (табл. 1). Некоторые полуупорядоченные политипные модификации (из пакетов I*b*-2*n* + 1, I*b*-2*n*, I*a*-2*n*) встречаются значительно реже, а политипные модификации из пактов II*a*-2*n*, II*a*-2*n* + 1 не найдены.

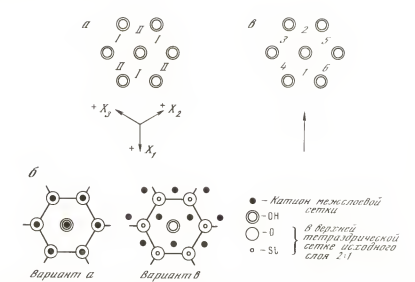


РИС. 7. Обозначение октаэдрических позиций I и II в межслоевой сетке хлорита относительно фиксированных псевдогексагональных осей (*а*), два варианта наложения (*a* и *b*) межслоевых катионов на верхнюю тетраэдрическую сетку исходного слоя 2 : 1 (*б*) и шесть вариантов возможных позиций центра гексагонального кольца следующего слоя 2 : 1 относительно верхних гидроксилов межслоевой сетки (*в*)
Четные варианты обозначаются $2n$, нечетные – $2n + 1$. Центральная OH-группа расположена на зеркальной плоскости исходного слоя 2 : 1; стрелкой показано направление межслоевого смещения в исходном слое 2 : 1 [5]

Систематическое описание упорядоченных политипов двухслойных хлоритов приведено в работах [27, 28].

Вариации строения отдельных пакетов и их чередования обусловливают как их разнообразие, так и малую вероятность формирования строго упорядоченных хлоритовых структур. Описанные в литературе упорядоченные политипные модификации природных хлоритов систематизированы в работе [29].

Относительная распространенность отдельных политипов хлоритов объясняется [25, 26, 29, 30] преимущественно особенностями взаимного расположения катионов и образованием водородных связей между прилегающими базальными атомами кислорода слоя 2:1 и OH-группами межслоевого промежутка. Согласно критериям Широцу и Бейли [26], в структурах хлоритов II*b* реализуется энергетически более выгодный способ наложения межслоя и слоя 2:1. Действительно, в нормальной проекции на плоскость (001) нет наложения катионов межслоевого промежутка с ближайшими тетраэдрическими катионами и с октаэдрическими катионами слоя 2:1, гидроксильные группы максимально приближены к катионам межслоя, а базальные атомы кислорода – к катионам слоя 2:1, образуя при этом короткие водородные связи.

На втором месте по распространенности находятся структуры I*b*, так как при благоприятном расположении катионов межслоевого промежутка и смежных тетраэдрических сеток имеется отталкивание между совпадающими в нормальной проекции октаэдрическими катионами меж-

ТАБЛИЦА 1

ОДНОСЛОЙНЫЕ ПОЛИТИПЫ ХЛОРИТОВ [25]

Упорядоченные политипы	Пространственная группа	β, град	Полуупорядоченные политипы	Число образцов
I*a*-2	$C2/m$	97	I*a*-2*n*	10
I*a*-4	$C\bar{1}$	97		
I*b*-1	$C2/m$	90	I*b*-2*n* + 1	37
I*b*-3	$C\bar{1}$	102(α)		
I*b*-2	Cm	97	I*b*-2*n*	13
I*b*-4	$C1$	97		
II*a*-1	$C2/m$	97	II*a*-2*n* + 1	0
II*a*-3	$C\bar{1}$	97		
II*a*-2	Cm	90	II*a*-2*n*	0
II*a*-4	$C1$	102(α)		
II*b*-2	$C2/m$	97	II*b*-2*n*	243
II*b*-4	$C\bar{1}$	97		

слоевой сетки и слоя 2:1 [26]. Базальные атомы кислорода тетраэдрической сетки образуют короткие водородные связи с гидроксильными группами межслоевой сетки, но те и другие удалены от своих ближайших катионов.

Джосвиг с соавт. [30] связывают предпочтительную кристаллизацию хлоритов в структурном типе II*b* и I*b* не только со взаимным расположением катионов и длинами связей O–H...O, но и с направлением O–H-диполей, расположенных одинаково вокруг каждого межслоевого катиона в отличие от I*a*- и II*a*-хлоритов, где этот диполь по-разному ориентирован относительно двух кристаллографически независимых катионов межслоя.

Хлориты со структурой пакетов типа I*a* и II*a*, имеющие наибольшее число катионных наложений, сравнительно редки, особенно в образцах ряда $Mg^{2+} - Fe^{2+}$. Структуры II*a* также энергетически невыгодны из-за больших длин связей O–H...O. Пакет I*a* определен для структур триоктаэдрического Cr-хлорита [31], диоктаэдрического Al,Li-хлорита [32] и Mg-вермикулита [33]. Неблагоприятный аспект отталкивания между тетраэдрическими катионами слоя 2:1 и октаэдрическими межслоевыми катионами компенсируется в перечисленных выше структурах локальным балансом зарядов. Второй важный фактор, определяющий устойчивость структуры хлоритов I*a* – образование коротких водородных связей O–H...O [25, 26].

Помимо рассмотренных выше политипных модификаций, в реальных структурах хлоритов могут существовать и другие последовательности пакетов. Их возникновение может быть связано с такими имеющими более частный характер факторами, как структурный контроль (вследствие своеобразного распределения изоморфных катионов), распространение случайного наложения пакетов механизмом спирального роста, образование хлорита за счет преобразования другого слоистого силиката с определенным законом чередования слоев и др. [29].

7. Зак. 807

3. Структурные особенности слоистых силикатов 2:1

К настоящему времени методами рентгеноструктурного, электронографического и нейтронографического анализа выполнены многочисленные определения и уточнения структур слоистых силикатов 2:1, которые позволили установить общие закономерности, акцентировать внимание на отдельных особенностях их строения и связать их с химической конституцией. В табл. 2, 3 приведены общие сведения о структурах изученных силикатов 2:1 (74 структуры). Названия структур и политипов даны по оригинальным работам. Из этих таблиц видно, что детально исследованы структуры талька, пирофиллита, 8 хлоритов и 64 слюд. Они представлены как широко распространенными в природе, так и более редкими по химическому составу и политипным модификациям разновидностями, а также синтетическими слюдами.

Тальк и пирофиллит представлены единичными определениями структуры монокристалла, триоктаэдрические хлориты – политипными модификациями II*b*-4, II*b*-2, I*b*-2*n* + 1 и I*a*-4, а диоктаэдрические – I*a*-2 и II-I. Триоктаэдрические слюды разнообразны по химическому составу, но почти все имеют политипную модификацию 1M. Исключение составляют биотит и оксибиотит-$2M_1$ и крайне редкая слюда анандит-2O. Среди диоктаэдрических слюд изучены структуры мусковитов и парагонитов политипных модификаций $2M_1$, 3T и 1M, мусковита-$2M_2$ (в оригинальной работе названного гюмбелитом-$2M_2$), маргарита-$2M_1$, фенгита-1M и -$2M_1$ и необычной слюды черныхита-$2M_1$. Литиевые слюды также представлены различными политипами и широкими вариациями химического состава. Определены структуры лепидолитов-1M, -$2M_1$, -3T и -$2M_2$; фторполилитионита-1M; Li, Fe-слюд – циннвальдита-1M и протолитионита-3T; более редких слюд – битиита-$2M_1$, эфесита-1M, а также четырех Li,Mg-слюд политипной модификации 1M.

Результаты рентгеноструктурного анализа слоистых силикатов 2:1 показали, что идеальная структура, в которой все полиэдры предполагались правильными, катионы – расположенными в центре полиэдров, а сетки – идеально гексагональными, является моделью, а в реальных структурах все элементы в той или иной степени подвержены искажениям и деформациям.

ТАБЛИЦА 2

ДАННЫЕ О СОСТАВЕ ИССЛЕДОВАННЫХ СТРУКТУР СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ 2:1

Соединение	Название	Кристаллохимическая формула	Литература
		Тальк	
I	Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	[34]
		Триоктаэдрические слюды	
II	Флогопит	$(K_{0,77}Na_{0,16}Ba_{0,05})Mg_{3,00}(Al_{1,05}Si_{2,95})\cdot O_{10}(OH_{0,70}F_{1,30})$	[35]

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Название	Кристаллохимическая формула	Литература
III	Флогопит	$(K_{0,90}Na_{0,02})(Mg_{2,70}Fe^{2+}_{0,16}Al_{0,08}Ti_{0,03})\cdot$ $\cdot(Si_{2,91}Al_{1,09})O_{9,90}(OH_{0,97}F_{1,13})$	[36]
IV	,,	$(K_{0,93}Na_{0,04}Ca_{0,03})(Mg_{2,76}Fe_{0,10}Ti_{0,10})\cdot$ $\cdot(Si_{2,88}Al_{1,12})O_{10}(OH_{1,49}F_{0,51})$	[37]
V	,,	$(K_{0,90}Na_{0,11}Ca_{0,02})(Mg_{2,69}Fe^{2+}_{0,16}Fe^{3+}_{0,14})\cdot$ $\cdot(Si_{2,85}Al_{1,15}Ti_{0,02})O_{10}(OH)_2$	[38]
VI	Фторфлогопит*	$(K_{0,98}Na_{0,04})Mg_{2,97}(Si_{2,98}Al_{1,02})\cdot$ $\cdot O_{9,90}F_{1,94}OH_{0,16}$	[39]
VII	,,	$K_{1,0}Mg_{3,0}(AlSi_3)O_{10}F_2$	[40]
VIII	Высококремниевый фторфлогопит*	$K_{1,0}Mg_{2,75}(Al_{0,5}Si_{3,5})O_{10}F_2$	[41]
IX	Тетракремниевая слюда*	$KMg_{2,5}Si_4O_{10}F_2$	[42]
X	Mg^{VI}-слюда*	$(K_{0,96}Na_{0,04})(Mg_{2,84}\square_{0,16})\cdot$ $\cdot(Si_{3,63}Mg_{0,30}Fe_{0,04}Al_{0,03})O_{10}(OH)_2$	[43]
XI	Биотит	$(K_{0,78}Na_{0,16}Ba_{0,02})\cdot$ $\cdot(Mg_{1,68}Fe^{2+}_{0,71}Fe^{3+}_{0,18}Al_{0,19}Ti_{0,34}Mn_{0,01})\cdot$ $\cdot(Si_{2,86}Al_{1,14})O_{11,12}F_{0,17}OH_{0,71}$	[44]
XII	,,	$(K_{0,78}Na_{0,16}Ba_{0,02})\cdot$ $\cdot(Mg_{1,68}Fe^{2+}_{0,71}Fe^{3+}_{0,18}Al_{0,19}Ti_{0,34}Mn_{0,01})\cdot$ $\cdot(Si_{2,86}Al_{1,14})_{11,12}F_{0,17}OH_{0,71}$	[44]
XIII	Оксибиотит	$(K_{0,773}Na_{0,162}Ba_{0,022})\cdot$ $\cdot(Mg_{1,666}Fe^{2+}_{0,013}Fe^{3+}_{0,855}Mn_{0,010}\cdot$ $\cdot Ti_{0,342}Al_{0,163})\cdot$ $\cdot(Al_{1,159}Si_{2,841})O_{11,620}F_{0,168}(OH)_{0,212}$	[45]
XIV	,,	$(K_{0,773}Na_{0,162}Ba_{0,022})\cdot$ $\cdot(Mg_{1,666}Fe^{2+}_{0,013}Fe^{3+}_{0,855}Mn_{0,010}\cdot$ $\cdot Ti_{0,342}Al_{0,163})\cdot$ $\cdot(Al_{1,159}Si_{2,841})O_{11,620}F_{0,168}(OH)_{0,212}$	[45]
XV	Высокожелезистый биотит	$(K_{0,86}Ca_{0,02}Na_{0,02}(H_3O)_{0,04})\cdot$ $\cdot Fe^{2+}_{2,31}Mg_{0,28}Mn_{0,02}Fe^{3+}_{0,01}Ti_{0,10}\cdot$ $\cdot Al_{0,18}Li_{0,04})(Si_{2,71}Al_{1,29})O_{10}(OH_{1,86}F_{0,14})$	[46]
XVI	Аннит	$(K_{0,88}Na_{0,07}Ca_{0,03})\cdot$ $\cdot(Mg_{0,12}Mn_{0,05}Fe^{2+}_{2,22}Fe^{3+}_{0,19}Ti_{0,22}Al_{0,09}\square_{0,11})\cdot$ $\cdot(Al_{1,19}Si_{2,81})O_{10,35}OH_{1,38}F_{0,22}Cl_{0,05}$	[35]
XVII	Тетраферрифлогопит	$(K_{1,06}Na_{0,09}Ca_{0,04})\cdot$ $\cdot(Mg_{2,89}Fe^{2+}_{0,16}Mn_{0,01})(Si_{2,97}Al_{0,08}\cdot$ $\cdot Fe^{3+}_{0,85}Ti^{4+}_{0,03})O_{10}(OH)_2$	[47]

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Название	Кристаллохимическая формула	Литература
XVIII	Тетраферрифлогопит промежуточный	$(K_{0,9}Na_{0,1})(Mg_{2,85}Fe^{2+}_{0,15})\cdot$ $\cdot(Si_{2,98}Al_{0,55}Fe^{3+}_{0,45})O_{10}(OH)_2$	[48]
XIX	Тетраферрибиотит	$(K_{0,89}Na_{0,08}Ca_{0,03})(Mg_{1,64}Fe^{2+}_{1,37}Mn_{0,01})\cdot$ $\cdot(Si_{3,06}Al_{0,03}Fe^{3+}_{0,87})O_{10}(OH)_2$	[48]
XX	Ge-слюда*	$KMg_3Ge_3AlO_{10}F_2$	[49]
XXI	Mn, Ge-слюда*	$KMg_{2,32}Mn_{0,68}Ge_3AlO_{10}F_2$	[50]
XXII	”	$KMg_{1,04}Mn_{1,96}Ge_3AlO_{10}F_2$	[50]
XXIII	Ge-слюда*	$KMg_{2,64}Ge_{3,72}Al_{0,28}O_{10}F_2$	[51]
XXIV	”	$KMg_{2,5}Ge_4O_{10}F_2$	[52]
XXV	Ксантофиллит	$Ca_{1,10}(Mg_{2,18}Al_{0,72})(Si_{1,05}Al_{2,95})O_{10}(OH)_2$	[23]
XXVI	Анандит	$(Ba_{0,87}Mn_{0,04}K_{0,05}Ca_{0,01})\cdot$ $\cdot(Mg_{0,48}Mn_{0,06}Fe^{2+}_{2,46})(Si_{1,92}Al_{0,08})\cdot$ $\cdot(Fe^{3+}_{0,70}Si_{0,72}Fe^{2+}_{0,58})O_{10}(OH)_1(S_{0,85}Cl_{0,15})$	[53]
XXVII	Mn-биотит	$(K_{0,78}Na_{0,11}Ca_{0,02})\cdot$ $\cdot(Mg_{1,20}Mn^{2+}_{1,36}Fe^{2+}_{0,02}Fe^{3+}_{0,33}Al_{0,22})\cdot$ $\cdot(Si_{2,69}Al_{1,29}Ti_{0,02})O_{10,46}(OH)_{1,54}$	[54]
XXVIII	Mn, Ba-флогопит	$(K_{0,846}Na_{0,187}Ba_{0,058}Ca_{0,004})\cdot$ $\cdot(Mg_{1,70}Mn^{2+}_{0,945}Fe^{2+}_{0,003}Mn^{3+}_{0,183}Fe^{3+}_{0,063})\cdot$ $\cdot(Si_{2,748}Al_{1,154}Ti_{0,025}Fe^{3+}_{0,073})\cdot$ $\cdot O_{10,066}(OH)_{1,897}F_{0,087}$	[54]
XXIX	”	$(K_{0,734}Na_{0,316}Ba_{0,105}Ca_{0,003})\cdot$ $\cdot(Mg_{2,266}Mn^{2+}_{0,485}Fe^{2+}_{0,203}Mn^{3+}_{0,003}Fe^{3+}_{0,026})\cdot$ $\cdot(Si_{2,857}Al_{1,073}Ti_{0,020}Fe^{3+}_{0,050})\cdot$ $\cdot O_{10,337}(OH)_{1,570}F_{0,093}$	[54]
XXX	”	$(K_{0,576}Na_{0,087}Ba_{0,347}Ca_{0,004})\cdot$ $\cdot(Mg_{2,098}Mn^{2+}_{0,516}Fe^{2+}_{0,003}Mn^{3+}_{0,217}Al_{0,346}\cdot$ $\cdot Fe^{3+}_{0,041})(Si_{2,334}Al_{1,653}Ti_{0,010})O_{10,756}\cdot$ $\cdot(OH)_{1,176}F_{0,068}$	[54]
XXXI	Киношиталит	$(K_{0,352}Na_{0,110}Ba_{0,584}Ca_{0,005})\cdot$ $\cdot(Mg_{2,065}Mn^{2+}_{0,522}Fe^{2+}_{0,003}Mn^{3+}_{0,206}Al_{0,223}\cdot$ $\cdot Fe^{3+}_{0,045})(Si_{2,052}Al_{1,938}Ti_{0,010})\cdot$ $\cdot O_{10,330}(OH)_{1,615}F_{0,055}$	[54]
		Триоктаэдрические хлориты	
XXXII	Пеннин	$(Mg_{2,50}Al_{0,50})(OH)_6(Mg_{2,40}Al_{0,30}Fe^{2+}_{0,30})\cdot$ $\cdot(Si_{3,02}Al_{0,98})O_{10}(OH)_2$	[30]
XXXIII	Cr-клинохлор	$(Mg_{1,98}Al_{0,69}Cr_{0,23}Fe^{3+}_{0,04}Fe^{2+}_{0,04}Ni_{0,02})\cdot$ $\cdot(OH)_6(Mg_{2,97}Al_{0,03})\cdot$ $\cdot(Si_{3,02}Al_{0,98})O_{10}(OH)_2$	[55]

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Название	Кристаллохимическая формула	Литература
XXXIV	Cr-клинохлор	$(Mg_{1,97}Al_{0,66}Cr_{0,25}Fe^{3+}_{0,06}Fe^{2+}_{0,06})(OH)_6 \cdot (Mg_{2,95}Al_{0,05})(Si_{2,99}Al_{1,01})O_{10}(OH)_2$	[55]
XXXV	Кеммерерит	$(Mg_{2,1}Cr_{0,7}Al_{1,2})(OH)_{5,9}(Mg_{2,9}Fe^{2+}_{0,1}) \cdot (Si_{3,0}Al_{1,0})O_{10}(OH)_2$	[31]
XXXVI	Рипидолит	$(Fe^{2+}_{1,4}Mg_{0,5}Al_{1,1})(OH)_6(Fe^{2+}_{2,0}Mg_{0,8}Al_{0,2}) \cdot (Si_{2,7}Al_{1,3})O_{10}(OH)_2$	[26]
XXXVII	Прохлорит	$(Mg_{0,75}Al_{1,5}Fe_{0,50})(OH)_6(Mg_{1,75}Fe_{1,15}) \cdot (Si_{2,2}Al_{1,8})O_{10}(OH)_2$	[56, 57]
		Пирофиллит	
XXXVIII	Пирофиллит	$Al_{1,97}Fe^{3+}_{0,03}(Si_{3,98}Al_{0,02})O_{10}(OH)_2$	[58]
		Диоктаэдрические слюды	
XXXIX	Мусковит	$(K_{0,66}Na_{0,34})Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	[59]
XL	"	$[K_{0,86}Na_{0,10}(H_3O)_{0,01}] \cdot (Al_{1,90}Ti_{0,01}Fe^{3+}_{0,02}Fe^{2+}_{0,05}Mg_{0,06}) \cdot (Si_{3,02}Al_{0,98})O_{10}(OH_{1,99}F_{0,01})$	[60]
XLI	"	$K_{1,0}Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$	[61]
XLII	"	$(K_{0,90}Na_{0,06}Ca_{0,01}Ba_{0,01}) \cdot (Al_{1,83}Fe^{3+}_{0,04}Fe^{2+}_{0,04}Mg_{0,09}Ti_{0,01}) \cdot (Si_{3,11}Al_{0,89})O_{10}(OH_{1,98}F_{0,03})$	[62]
XLIII	Диоктаэдрическая слюда-1M	$(K_{0,65}Na_{0,03})(Al_{1,83}Fe^{3+}_{0,03}Fe^{2+}_{0,03}Mn_{0,035} \cdot Mg_{0,10}) \cdot (Si_{3,51}Al_{0,49})O_{10}(O_{0,13}OH_{1,80}F_{0,07})$	[63]
XLIV	Гюмбелит	$(K_{0,68}Na_{0,09})(Al_{1,93})(Si_{3,5}Al_{0,5}) \cdot O_{10,06}(OH)_{0,94}$	[64]
XLV	Хромовая слюда	$(K_{0,69}Na_{0,055}Ca_{0,125})(Al_{1,325}Cr_{0,18} \cdot Fe^{3+}_{0,075}Fe^{2+}_{0,02}Mg_{0,59})(Si_{3,09}Al_{0,91}) \cdot O_{10}(OH)_{1,89}$	[65]
XLVI	Фенгит	$(K_{0,87}Na_{0,07}Ba_{0,01}Ca_{0,02})(Al_{1,43}Fe^{3+}_{0,05} \cdot Fe^{2+}_{0,09}Mg_{0,50}Ti_{0,01})(Si_{3,39}Al_{0,61}) \cdot O_{10}[(OH)_{1,92}O_{0,08}]$	[60]
XLVII	Li, Fe-фенгит	$(K_{0,90}Na_{0,02}Rb_{0,04})(Al_{1,20}Fe^{3+}_{0,20}Fe^{2+}_{0,68} \cdot Mn_{0,03}Ti_{0,01}Li_{0,20})(Si_{3,18}Al_{0,82}) \cdot O_{10}(OH)_{1,54}F_{0,46}$	[66]
XLVIII	Парагонит*	$Na_{0,91}Al_{1,88}(Si_{3,45}Al_{0,55})O_{10}(OH)_2$	[67]
XLIX	Парагонит	$(Na_{0,916}K_{0,042}Ca_{0,018})(Al_{1,990}Fe_{0,028} \cdot Mg_{0,013}Ti_{0,003})(Si_{2,939}Al_{1,061})O_{10}(OH)_2$	[68]
L	"	$(Na_{0,85}K_{0,15})Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	[59]
LI	"	$(Na_{0,71}K_{0,16}Ca_{0,03})(Al_{2,02}Fe^{3+}_{0,01}Mg_{0,01}) \cdot (Si_{2,96}Al_{1,04})O_{9,98}(OH)_{2,02}$	[69]

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Название	Кристаллохимическая формула	Литература
LII	Маргарит	$(Ca_{0,812}Na_{0,190}K_{0,009})(Al_{1,992}Mg_{0,032}\cdot Fe^{2+}_{0,012})(Si_{2,110}Al_{1,890})O_{10}(OH)_2$	[70, 71]
LIII	"	$(Ca_{0,725}Na_{0,21})(Al_{1,96}Fe_{0,03}Mg_{0,10}Li_{0,115})\cdot(Si_{1,92}Al_{2,08})O_{10}(OH)_{2,12}$	[72]
LIV	Черныхит	$[Ba_{0,28}Na_{0,20}K_{0,07}(NH_4^+)_{0,1}]\cdot[V^{4+}_{0,30}V^{3+}_{1,13}Al_{0,65}(Mg,Fe)_{0,20}]\cdot(Si_{2,30}Al_{1,70})O_{10}(OH)_2$	[73]
		Диоктаэдрические хлориты	
LV	Диоктаэдрический хлорит	$(Al_{2,10}Fe^{3+}_{0,04}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,08}Li_{0,26})(OH)_6\cdot Al_2(Si_{3,14}Al_{0,86})O_{10}(OH)_2$	[32]
LVI	Ди-триоктаэдрический хлорит	$(Al_{1,05}Mg_{1,95})(OH)_6(Al_{1,93}Fe^{3+}_{0,08}Fe^{2+}_{0,14})\cdot(Si_{2,86}Al_{1,14})O_{10}(OH)_2$	[74]
		Литиевые слюды	
LVII	Бариевая слюда*	$Ba_{0,97}(Mg_{2,23}Li_{0,77})(Si_{2,84}Al_{1,10})O_{9,90}F_{2,08}$	[75]
LVIII	Li-фтористая слюда*	$K_{0,95}(Mg_{2,80}Li_{0,20})(Si_{3,25}Al_{0,75})O_{10}F_2$	[76]
LIX	Тайниолит*	$KLiMg_2Si_4O_{10}F_2$	[77]
LX	Li,Ge-слюда*	$KLiMg_2Ge_4O_{10}F_2$	[52]
LXI	Лепидолит	$(K_{0,87}Na_{0,12}Rb_{0,06}Ca_{0,02})\cdot[Al_{1,40}(Fe^{2+}, Mn, Mg)_{0,15}Li_{1,05}]\cdot(Si_{3,39}Al_{0,61})O_{10}(OH_{0,8}F_{1,2})$	[78]
LXII	"	$(K_{0,88}Na_{0,06}Rb_{0,05}Ca_{0,01})(Al_{1,31}Li_{1,69})\cdot(Si_{3,36}Al_{0,64})O_{10}(OH_{0,47}F_{1,53})$	[79]
LXIII	"	$(K_{0,79}Rb_{0,07}Cs_{0,03}Na_{0,03}Ca_{0,01})\cdot(Al_{1,30}Fe^{3+}_{0,008}Fe^{2+}_{0,002}Mn_{0,03}Mg_{0,05}Li_{1,48})\cdot(Si_{3,49}Al_{0,51})O_{10}(OH)F$	[80]
LXIV	"	$(K_{0,79}Rb_{0,07}Cs_{0,03}Na_{0,03}Ca_{0,01})\cdot(Al_{1,30}Fe^{3+}_{0,008}Fe^{2+}_{0,002}Mn_{0,03}Mg_{0,05}Li_{1,48})\cdot(Si_{3,49}Al_{0,51})O_{10}(OH)F$	[80]
LXV	"	$(K_{1,01}Rb_{0,03}Na_{0,01})\cdot(Al_{1,13}Fe^{2+}_{0,07}Mn_{0,05}Li_{1,41})(Si_{3,87}Al_{0,13})\cdot O_{10}(OH)F$	[80]
LXVI	"	$(K_{0,9}Na_{0,08}Rb_{0,04}Cs_{0,033})\cdot[Al_{1,1}(Mn, Mg, Fe^{3+})_{0,36}Li_{1,5}]\cdot(Si_{3,48}Al_{0,53})O_{10}(OH_{0,4}F_{1,71})$	[81]
LXVII	"	$(K_{0,78}Na_{0,04}Rb_{0,06}Cs_{0,02}Ca_{0,01})\cdot[Al_{1,17}(Mg, Mn, Fe^{2+})_{0,12}Fe^{3+}_{0,02}Li_{1,61}]\cdot(Si_{3,58}Al_{0,42})O_{10}(F_{1,52}OH_{0,48})$	[82]

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Соединение	Название	Кристаллохимическая формула	Литература
LXVIII	Лепидолит	$(K_{0,85}Na_{0,11}Rb_{0,05})(Al_{1,25}Fe^{3+}_{0,015}Mn_{0,09}\cdot Mg_{0,01}Ti_{0,005}Li_{1,615})(Si_{3,48}Al_{0,52})\cdot O_{10}(OH_{0,435}F_{1,535})$	[83]
LXIX	Фторполилитионит*	$K_{1,0}(Al_{1,0}Li_{2,0})Si_4O_{10}F_2$	[84]
LXX	Эфесит	$(Na_{0,92}K_{0,02}Ca_{0,06})(Al_{1,97}Fe_{0,02}Li_{0,67}\cdot Na_{0,10})(Si_{2,20}Al_{1,80})O_{10}OH_2$	[85]
LXXI	Циннвальдит	$(K_{0,90}Na_{0,05})(Al_{1,05}Fe^{3+}_{0,16}Ti_{0,01}Fe^{2+}_{0,77}\cdot Mn_{0,05}Mg_{0,01}Li_{0,67})(Si_{3,09}Al_{0,91})\cdot O_{10}(OH_{0,79}F_{1,21})$	[86]
LXXII	Битиит	$(Ca_{0,97}Na_{0,02}K_{0,02})(Al_{2,03}Fe_{0,02}\cdot Mg_{0,10}Li_{0,48})(Si_{2,00}Be_{0,71}Al_{1,29})\cdot O_{10}(OH_{1,97}O_{0,03})$	[85]
LXXIII	Li, Be-слюда	$(Ca_{0,946}Na_{0,024}K_{0,001})\cdot(Al_{2,044}Fe^{3+}_{0,007}Li_{0,547})(Si_{2,023}Be_{0,637}\cdot Al_{1,340})O_{10}(OH)_2$	[87]
LXXIV	Протолитионит	$(K_{0,90}Ca_{0,02}Rb_{0,03}Na_{0,05})\cdot(Fe^{2+}_{1,06}Al_{0,83}Li_{0,52}Fe^{3+}_{0,26}Ti_{0,02}Mg_{0,02}\cdot Mn_{0,02})(Si_{2,87}Al_{1,13})O_{10}(OH)_2$	[88]

* Синтезированные образцы.

ТАБЛИЦА 3

ДАННЫЕ ПО ПОЛИТИПИИ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ 2:1

Соединение	Политипная модификация	Пространственная группа	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	Угол *β*, град
I	1Tc	$C\bar{1}$	5,290	9,173	9,460	90,46(*α*) 98,68(*β*) 90,09(*γ*)
II	1M	*C*2/*m*	5,3078	9,1901	10,1547	100,08
III	1M	*C*2/*m*	5,3141	9,2024	10,1645	100,05
IV	1M	*C*2/*m*	5,322	9,206	10,24	100,03
V	1M	*C*2/*m*	5,319	9,220	10,298	99,93
VI	1M	*C*2/*m*	5,308	9,183	10,139	100,07
VII	1M	*C*2/*m*	5,3074	9,195	10,134	100,08
VIII	1M	*C*2/*m*	5,292	9,164	10,143	100,07
IX	1M	*C*2/*m*	5,253	9,086	10,159	99,89
X	1M	*C*2/*m*	5,321	9,238	10,287	100,06
XI	1M	*C*2/*m*	5,331	9,231	10,173	100,16
XII	$2M_1$	*C*2/*c*	5,329	9,234	20,098	95,09

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Соединение	Политипная модификация	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	Угол β, град
XIII	1M	$C2/m$	5,3204	9,210	10,104	100,102
XIV	$2M_1$	$C2/c$	5,3175	9,212	19,976	95,09
XV	1M	$C2/m$	5,366	9,311	10,160	100,17
XVI	1M	$C2/m$	5,3890	9,3241	10,2683	100,63
XVII	1M	$C2/m$	5,358	9,297	10,318	100,2
XVIII	1M	$C2/m$	5,341	9,259	10,297	99,95
XIX	1M	$C2/m$	5,373	9,311	10,306	100,10
XX	1M	$C2/m$	5,417	9,345	10,468	100,03
XXI	1M	$C2/m$	5,435	9,413	10,458	100,03
XXII	1M	$C2/m$	5,489	9,509	10,462	100,12
XXIII	1M	$C2/m$	5,413	9,368	10,531	99,88
XXIV	1M	$C2/m$	5,421	9,353	10,533	100,14
XXV	1M	$C2/m$	5,194	9,003	9,802	100,1
XXVI	2O	$Pnmn$	5,468	9,489	19,963	90
XXVII	1M	$C2/m$	5,392	9,342	10,365	100,29
XXVIII	1M	$C2/m$	5,380	9,295	10,318	99,96
XXIX	1M	$C2/m$	5,349	9,241	10,282	99,96
XXX	1M	$C2/m$	5,330	9,245	10,240	99,92
XXXI	1M	$C2/m$	5,345	9,250	10,256	99,99
XXXII	II*b*-4	$C1$	5,3266	9,232	14,399	90(α) 97,16(β) 90(γ)
XXXIII	II*b*-4	$C\bar{1}$	5,327	9,227	14,356	90,45(α) 97,35(β) 89,98(γ)
XXXIV	II*b*-4	$C\bar{1}$	5,334	9,228	14,371	90,53(α) 97,43(β) 89,90(γ)
XXXV	I*a*-4	$C\bar{1}$	5,338	9,247	14,435	90(α) 97,08(β) 90(γ)
XXXVI	I*b*-неч.	$C2/m$	5,390	9,336	14,166	90,00
XXXVII	II*b*-2	$C2$	5,37	9,30	14,25	90(α) 96,28(β) 90(γ)
XXXVIII	1Tc	$C\bar{1}$	5,160	8,966	9,347	91,18(α) 100,46(β) 89,64(γ)
XXXIX	$2M_1$	$C2/c$	5,174	8,976	19,875	95,590
XL	$2M_1$	$C2/c$	5,1906	9,0080	20,0470	95,757
XLI	$2M_1$	$C2/c$	5,1918	9,0153	20,0457	95,735
XLII	3T	$P3_112$	5,1963	–	29,9705	–
XLIII	1M	$C2$	5,186	8,952	10,12	101,83
XLIV	$2M_2$	$C2/c$	8,965	5,175	20,31	100,67
XLV	$2M_1$	$C2/c$	5,2116	9,045	19,97	95,7
XLVI	$2M_1$	$C2/c$	5,2112	9,0383	19,9473	95,769
XLVII	1M	$C2$	5,282	9,141	10,11	101,18
XLVIII	1M	$C2$	5,186	8,952	10,12	101,83
XLIX	$2M_1$	$C2/c$	5,128	8,898	19,287	94,35

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Соединение	Политипная модификация	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	Угол β, град
L	$2M_1$	$C2/c$	5,134	8,907	19,376	94,625
LI	3T	$P3_112$	5,132	–	28,72	–
LII	$2M_1$	Cc	5,1038	8,8287	19,148	95,46
LIII	$2M_1$	Cc	5,108	8,844	19,156	95,48
LIV	$2M_1$	$C2/c$	5,29	9,182	20,023	95,68
LV	Ia-2	$C2$	5,174	8,956	14,26	97,83
LVI	II-I	$C2/c$	5,225	9,058	28,38	93,65
LVII	1M	$C2/m$	5,2858	9,1575	10,0375	100,124
LVIII	1M	$C2/m$	5,31	9,21	10,13	100,0
LIX	1M'	$C2/m$	5,231	9,065	10,140	99,86
LX	1M	$C2/m$	5,395	9,341	10,547	99,87
LXI	$2M_2$	$C2/c$	9,032	5,200	20,15	99,76
LXII	$2M_2$	$C2/c$	9,04	5,22	20,20	99,6
LXIII	$2M_2$	$C2/c$	9,023	5,197	20,171	99,48
LXIV	1M	$C2/m$	5,209	9,011	10,149	100,77
LXV	1M	$C2$	5,242	9,055	10,097	100,77
LXVI	1M	$C2$	5,216	9,005	10,084	100,72
LXVII	$2M_1$	$C2/c$	5,199	9,026	19,969	95,41
LXVIII	3T	$P3_112$	5,200	–	29,76	–
LXIX	1M	$C2/m$	5,188	8,968	10,029	100,45
LXX	1M	$C2/m$	5,11	8,86	9,69	100,20
LXXI	1M	$C2$	5,296	9,140	10,096	100,83
LXXII	$2M_1$	Cc	5,08	8,79	19,10	95,45
LXXIII	$2M_1$	Cc	5,058	8,763	19,111	95,39
LXXIV	3T	$P3_112$	5,307	–	29,754	–

Ниже рассматриваются характерные особенности строения отдельных элементов, составляющих структуру слоистых силикатов 2:1. Для удобства сравнения тетраэдрических и октаэдрических позиций в структурах Бейли [89] ввел стандартизированные обозначения позиций в единичном слое 2:1. Слой располагается так, что плоскость (или псевдоплоскость) симметрии проходит перпендикулярно плоскости проекции, а направление межслоевого сдвига, т.е. вектор между атомами кислорода гидроксильных групп, являющийся поделенным ребром между двумя *цис*-октаэдрами и лежащий в плоскости (псевдоплоскости) симметрии, направлен, как показано на рис. 8, вверх. *транс*-Октаэдр обозначается M1; *цис*-октаэдр, ближайший к плоскости симметрии и расположенный справа от нее, обозначается M2, а *цис*-октаэдр слева – M3; тетраэдр в верхней тетраэдрической сетке, ближайший к M1 и находящийся справа от плоскости симметрии, – T1, а слева от нее – T2. В данной работе тетраэдрические и октаэдрические позиции из оригинальных работ приведены к стандартизированным обозначениям Бейли.

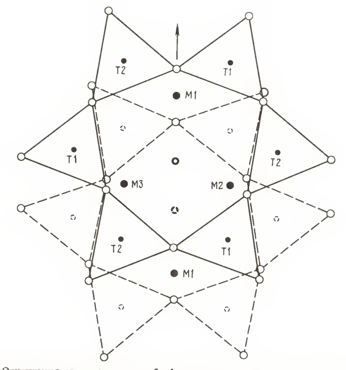


РИС. 8. Ориентация единичного слоя 2 : 1 и рекомендуемая система обозначений для тетраэдрических и октаэдрических позиций в нем

Верхний тетраэдрический слой показан сплошными линиями, нижний – пунктирными [89]

3.1. Структура октаэдрической сетки слоя 2 : 1

Октаэдрическая сетка является наиболее стабильным элементом в структуре и контролирует строение слоистых силикатов 2 : 1. Геометрия сетки определяется в основном ее составом, но в ограниченных пределах может изменяться в зависимости от параметров тетраэдрической сетки и природы межслоевого промежутка. В табл. 4 и 5 для три- и диоктаэдрических структур приведен состав октаэдров, средние межатомные расстояния катион–кислород d_0, длины неподеленных l_0^{H} и поделенных $l_0^{\text{П}}$ ребер октаэдров, а также высота октаэдрической сетки h_0. Можно отметить следующие основные особенности искажения структурных элементов октаэдрической сетки.

С р е д н е е   м е ж а т о м н о е   р а с с т о я н и е   о к т а э д р и ч е с к и й   к а т и о н–к и с л о р о д (d_0). В структурах триоктаэдрических разновидностей, где октаэдрическая сетка заполнена в основном катионами Mg^{2+} и Fe^{2+}, это расстояние составляет 2,06–2,11 Å (см. табл. 4,5). Для диоктаэдрических структур с Al^{3+} в *цис*-октаэдрах это расстояние уменьшается до 1,91–1,96 Å. В структурах, у которых октаэдрические позиции заняты разными катионами, при упорядоченном их распределении соответствующие расстояния d_0 также различны. Так, в структуре ксанто-

ТАБЛИЦА 4

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (В Å) И СОСТАВ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЕТКИ В ТРИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ С НЕУПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Соединение	Состав *транс*-октаэдра M1	M1-октаэдр			M2-октаэдр			h_0
		d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	
	Тальк							
I	$Mg_{1,0}$	2,071	3,057	2,790	2,071	3,055	2,790	2,20
	Триоктаэдрические слюды							
II	$Mg_{1,0}$	2,063	3,067	2,764	2,064	3,063	2,764	2,129
VII	$Mg_{1,0}$	2,056	3,064	2,744	2,057	3,067	2,741	2,095
VI	$Mg_{0,96}$	2,063	3,060	2,827	2,063	3,060	2,827	2,124
IV	$Mg_{0,92}Fe_{0,03}Ti_{0,03}Ca_{0,01}$	2,077			2,064			2,126
III	$Mg_{0,90}Fe_{0,05}Ti_{0,01}Al_{0,03}$	2,066	3,073	2,761	2,062	3,066	2,760	2,116
V	$Mg_{0,90}Fe^{2+}_{0,05}Fe^{3+}_{0,05}$	2,078	3,074	2,798	2,077	3,072	2,797	2,163
VIII	$Mg_{0,917}$	2,062	3,055	2,771	2,063	3,057	2,772	2,137
IX	$Mg_{0,833}$	2,062	3,030	2,800	2,064	3,033	2,801	2,186
XI	$Mg_{0,56}Fe^{2+}_{0,24}Fe^{3+}_{0,06}R_{0,18}$	2,086	3,102	2,789	2,068	3,067	2,776	2,138
XII	$Mg_{0,56}Fe^{2+}_{0,24}Fe^{3+}_{0,06}R_{0,18}$	2,086	3,103	2,789	2,067	3,066	2,774	2,135
XV	$Mg_{0,09}Fe^{2+}_{0,77}R_{0,12}$	2,075	3,098	2,757	2,076	3,102	2,754	2,10
XVI	$Mg_{0,03}Fe^{2+}_{0,74}Fe^{3+}_{0,06}R_{0,16}$	2,121	3,108	2,850	2,101	3,110	2,842	2,214
XVII	$Mg_{0,96}Fe^{2+}_{0,05}Mn_{0,003}$	2,085	3,097	2,793	2,085	3,096	2,793	2,146
XVIII	$Mg_{0,95}Fe^{2+}_{0,05}$	2,085	3,085	2,805	2,085	3,086	2,806	2,167
XIX	$Mg_{0,55}Fe^{2+}_{0,45}$	2,111	3,121	2,843	2,098	3,094	2,833	2,199
X	$Mg_{0,947}$	2,062	3,061	2,826	2,094	3,083	2,835	2,201

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Соединение	Состав *транс*-октаэдра M1	M1-октаэдр			M2-октаэдр			h_0
		d_0	$l_0^и$	$l_0^п$	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	
XX	$Mg_{1,0}$	2,076	3,121	2,739	2,078	3,125	2,741	2,063
XXI	$Mg_{0,772}Mn_{0,228}$	2,094	3,138	2,774	2,095	3,139	2,775	2,102
XXII	$Mg_{0,348}Mn_{0,652}$	2,128	3,176	2,833	2,123	3,167	2,829	2,158
XXIX	$Mg_{0,755}Mn^{2+}_{0,162}Fe^{2+}_{0,068}Mn^{3+}_{0,001}Fe^{3+}_{0,009}$	2,101	3,098	2,836	2,090	3,010	2,830	2,246
XXX	$Mg_{0,70}Mn^{2+}_{0,172}Fe^{2+}_{0,001}Mn^{3+}_{0,072}Al_{0,115}Fe^{3+}_{0,014}$	2,087	3,090	2,804	2,079	3,075	2,798	2,194
XXVIII	$Mg_{0,57}Mn^{2+}_{0,318}Fe^{2+}_{0,001}Mn^{3+}_{0,061}Fe^{3+}_{0,021}$	2,122	3,116	2,883	2,113	3,097	2,879	2,254
XXVII	$Mg_{0,40}Mn^{2+}_{0,47}Fe^{2+}_{0,01}Fe^{3+}_{0,11}Al_{0,07}$	2,12	3,11	2,90	2,13	3,12	2,90	2,278
XXXI	$Mg_{0,69}Mn^{2+}_{0,174}Fe^{2+}_{0,001}Mn^{3+}_{0,069}Al_{0,074}Fe^{3+}_{0,015}$	2,095	3,098	2,829	2,087	3,079	2,838	2,165
	Триоктаэдрические хлориты							
XXXIII	$Mg_{0,99}Al_{0,01}$	2,075	3,074	2,786	2,076	3,077	2,787	2,147
XXXIV	$Mg_{0,98}Al_{0,02}$	2,078	3,080	2,791	2,077	3,078	2,790	2,150
XXXV	$Mg_{0,97}Fe^{2+}_{0,03}$	2,074	3,073	2,788	2,082	3,088	2,798	2,149
XXXII	$Mg_{0,80}Al_{0,10}Fe^{2+}_{0,10}$	2,081	3,080	2,798	2,079	3,075	2,796	2,161
XXXVI	$Mg_{0,27}Al_{0,06}Fe^{2+}_{0,67}$	2,102	3,112	2,827	2,102	3,112	2,827	2,18
	Литиевые слюды							
LVIII	$Mg_{0,933}Li_{0,067}$	2,061	3,071	2,749	2,060	3,068	2, 749	2,102
LVII	$Mg_{0,74}Li_{0,26}$	2,073.	–	–	2,062	3,053	2,784	2,155

Примечание. Состав *цис*-октаэдров M2 и M3 такой же, как M1. Значение длин связей в *цис*-октаэдре M3 такое же, как в M2.

ТАБЛИЦА 5

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (В Å) И СОСТАВ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЕТКИ В ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ И СТРУКТУРАХ С УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

А. СОСТАВ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЕТКИ

Соединение	Состав *транс*-октаэдра M1	Состав *цис*-октаэдра M2	Состав *цис*-октаэдра M3
I. Диоктаэдрические структуры с иеупорядочеиным расположеиием октаэдрических катиоиов			
Пирофиллит			
XXXVIII	Вакантиый	$Al_{0,985}Fe^{3+}_{0,015}$	Состав как в M2
Диоктаэдрические слюды			
L	Вакантиый	$Al_{1,0}$	Состав как в M2
XXXIX	,,	$Al_{1,0}$	,,
XLIX	,,	$Al_{0,995}Fe_{0,014}Mg_{0,006}Ti_{0,002}$	,,
XL	,,	$Al_{0,95}(Fe, Ti)_{0,04}Mg_{0,03}$	,,
XLI	,,	$Al_{1,0}$	,,
XLVI	,,	$Al_{0,715}(Fe, Ti)_{0,075}Mg_{0,25}$	,,
XLIV	,,	$Al_{0,965}$	,,
XLVIII	,,	$Al_{0,94}$	,,
XLV	,,	$Al_{0,662}Cr_{0,09}Fe^{3+}_{0,037}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,295}$	,,
Диоктаэдрические хлориты			
LV	Вакаитный	$Al_{1,0}$	Состав как в M2
LVI	,,	$Al_{0,96}Fe_{0,11}$	,,

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Соединение	Состав *транс*-октаэдра M1	Состав *цис*-октаэдра M2	Состав *цис*-октаэдра M3
	II. Структуры с упорядоченным расположением октаэдрических катионов		
	Триоктаэдрические слюды		
XXIII	$Mg_{0,81}$	$Mg_{0,90}$	Состав как в M2
XXIV	$Mg_{0,60}$	$Mg_{0,95}$	,,
XXV	$Mg_{0,5}Al_{0,5}$	$Mg_{0,84}Al_{0,11}$	,,
XIII	$Mg_{0,624}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,190}Al_{0,186}$	$Mg_{0,507}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,289}Ti_{0,168}Al_{0,036}$	,,
XIV	$Mg_{0,612}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,200}Al_{0,188}$	$Mg_{0,513}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,296}Ti_{0,168}Al_{0,023}$	,,
XXVI	$Fe^{2+}_{0,17}Mg_{0,40}$	$Fe^{2+}_{0,54}Mn_{0,06}$	,,
	$Fe^{2+}_{1,0}$	$Fe^{2+}_{0,73}Mg_{0,08}$	,,
	Триоктаэдрические хлориты		
XXXVII	$Mg_{0,75}Fe_{0,25}$	$Mg_{1,0}$	$Fe_{0,9}$
	Диоктаэдрические слюды		
XLII	Вакантный	$Al_{0,83}Mg_{0,09}(Fe, Ti)_{0,09}$	$Al_{1,0}$
XLIII	,,	$Al_{1,0}$	$Al_{0,8}R_{0,2}$
LII**	,,	$Al_{0,996}Mg_{0,01}Fe^{2+}_{0,006}$	Состав как в M2
LIII**	$Mg_{0,10}Li_{0,11}$	$Al_{0,98}Fe_{0,015}$	,,

LI	$Al_{0,3}$	$Al_{0,8}$	$Al_{0,9}$
XLVII	$Fe^{2+}_{0,32}$	$Al_{0,80}Fe^{3+}_{0,10}Fe^{2+}_{0,08}R_{0,02}$	$Al_{0,40}Fe^{3+}_{0,10}Fe^{2+}_{0,28}Li_{0,20}R_{0,02}$
LIV	$(Mg, Fe)_{0,20}$	$Al_{0.325}V^{4+}_{0,15}V^{3+}_{0,555}$	Состав как в M2
		Литиевые слюды	
LXIII	$Li_{1,0}$	$Al_{0,65}Li_{0,34}R_{0,05}$	Состав как в M2
LXII	$Li_{0,95}Al_{0,05}$	$Al_{0,63}Li_{0,37}$	,,
LXVII	$Li_{0,93}R^{2+}_{0,06}Fe^{3+}_{0,01}$	$Al_{0,58}Li_{0,35}\square_{0,07}$	,,
LXIV	$Li_{0,91}(Mn, Mg)_{0,09}$	$Al_{0,65}Li_{0,28}Fe_{0,005}$	,,
LXVI	$Li_{0,87}Al_{0,13}$	$Al_{1,0}$	$Li_{0,61}(Mn, Mg, Fe^{3+})_{0,39}$
LXV**	$Li_{0,705}Al_{0,065}Fe^{2+}_{0,035}Mn_{0,025}$	$Li_{0,705}Al_{0,065}Fe^{2+}_{0,035}Mn_{0,025}$	$Al_{1,0}$
LXIX	$Li_{0,89}Al_{0,11}$	$Al_{0,45}Li_{0,55}$	Состав как в M2
LXVIII	$Li_{0,7}Al_{0,3}$	$Li_{0,9}R_{0,1}$	$Al_{0,9}Li_{0,1}$
LXX	$Li_{0,67}Fe^{3+}_{0,02}Na_{0,10}$	$Al_{0,985}$	Состав как в M2
LXXIII	$Li_{0,55}\square_{0,45}$	$Al_{1,0}$	,,
LXXII	$Li_{0,48}R_{0,15}$	$Al_{1,0}$	,,
LXI	$Li_{0,35}Al_{0,10}R_{0,15}$	$Al_{0,65}Li_{0,35}$	,,
LXXI**	$Li_{0,335}R_{0,51}$	$Li_{0,335}R_{0,51}$	$Al_{1,0}$
LXXIV	$R_{0,86}$	$R_{0,86}$	$Al_{0,83}Mc_{0,17}$
LX	$Li_{0,36}Mg_{0,64}$	$Li_{0,32}Mg_{0,68}$	Состав как в M2
LIX	$Li_{0,292}Mg_{0,708}$	$Li_{0,337}Mg_{0,663}$	,,

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Б. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Соединение	М1-октаэдр			М2-октаэдр			М3-октаэдр			h_0
	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	
I. Диоктаэдрические структуры с неупорядоченным расположением октаэдрических катионов										
Пирофиллит										
XXXLIII	–	3,456	2,881	1,912	2,779	2,391	Значения как в М2			2,079
Диоктаэдрические слюды										
L	–	–	–	1,913	2,807	2,417*	Значения как в М2			–
XXXIX	–	–	–	1,923	2,824	2,420*	,,			–
XLIX	–	3,400	2,859	1,908	2,772	2,404*	,,			2,078
XL	–	3,426	–	1,932	2,891	2,434*	,,			2,104
XLI	–	3,435	–	1,930	2,881	2,427*	,,			–
XLVI	–	3,381	–	1,956	2,885	2,497*	,,			2,126
XLIV	–	–	–	1,956	–	–	,,			–
XLVIII	–	3,132	–	1,97	2,77	2,59*	,,			–
XLV	–	–	–	1,958	2,841	2,691	,,			2,129
Диоктаэдрические хлориты										
LV	–	3,50	2,91	1,91	2,76	2,66	1,93	2,79	2,67	2,11
LVI	–	3,17	2,69	1,96	2,93	2,61	1,97	2,96	2,61	2,09

II. Структуры с упорядоченным расположением октаэдрических катионов

				Триоктаэдрические слюды						
XXIII	2,103	3,141	2,797	2,091	3,117	2,789	Значения как в М2			2,130
XXIV	2,179	3,272	2,877	2,070	3,054	2,796	,,			2,060
XXV	2,016	2,960	2,747	2,072	3,041	2,747	,,			2,26
XIII	2,077	3,098	2,767	2,059	3,059	2,753	,,			2,111
XIV	2,076	3,096	2,768	2,060	3,059	2,755	,,			2,113
XXVI	2,104	–	–	2,096	–	–	,,			2,34
	2,267	–	–	2,250	–	–	,,			–
				Триоктаэдрические хлориты						
XXXVII	2,08	3,11	2,76	2,12	3,08	2,80	2,04	3,01	2,74	2,11
				Диоктаэдрические слюды						
XLII	–	3,447	–	1,971	2,932	2,466*	1,913	2,841	2,466*	2,136
XLIII	–	3,381	–	1,921	2,850	2,469*	1,958	2,908	2,469*	–
LII**	–	3,316	–	1,911	2,800	2,417*	1,902	2,782	2,417*	2,074
LIII**	2,193	3,344	2,838	1,912	2,780	2,634	1,909	2,772	2,631	2,079
LI	2,06	3,08	–	1,98	2,75	2,60	1,96	2,72	2,60	2,07
XLVII	2,127	3,217	2,787	1,962	2,881	2,662	2,048	3,057	2,728	2,08
LIV	2,244	3,372	2,938	2,010	2,915	2,775	Значения как в М2			2,233

ТАБЛИЦА 5 (окончание)

Соединение	M1-октаэдр			M2-октаэдр			M3-октаэдр			h_0
	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	d_0	$l_0^н$	$l_0^п$	
				Литиевые слюды						
LXIII	2,121	3,215	2,767	1,966	2,905	2,667	Значения как в M2			2,052
LXII	2,123	3,210	2,781	1,980	2,921	2,51	,,			2,09
LXVII	2,107	3,183	2,761	1,977	2,921	2,665	,,			2,061
LXIV	2,114	3,203	2,781	1,970	2,910	2,653	,,			2,032
LXVI	2,098	3,163	2,758	1,913	2,788	2,619	2,058	3,082	2,728	2,10
LXV**	2,12	3,19	2,80	2,13	3,20	2,79	1,88	2,70	2,61	2,10
LXIX	2,106	3,164	2,732	1,981	2,911	2,60	Значения как в M2			2,09
LXVIII	2,036	3,027	2,851	2,113	3,192	2,686	1,920	2,804	2,567	2,059
LXX	2,13	3,24	2,77	1,93	2,82	2,62	1,93	2,82	2,62	2,04
LXXIII	2,14	3,252	2,782	1,902	2,773	2,608	1,903	2,775	2,609	2,051
LXXII	2,18	3,31	2,80	1,90	2,78	2,61	1,89	2,75	2,68	2,09
LXI	2,144	3,249	2,798	1,967	2,891	2,53	Значения как в M2			2,08
LXXI**	2,132	3,223	2,794	2,131	3,221	2,783	1,882	2,604	2,716	2,078
LXXIV	2,120	3,192	2,789	2,149	3,249	2,810	1,908	2,763	2,629	2,091
LX	2,092	3,116	2,794	2,092	3,115	2,794	Значения как в M2			2,138
LIX	2,058	3,018	2,800	2,061	3,024	2,803	,,			2,192

*Приведены длины связей между заселенными октаэдрами.

**Распределение катионов по позициям M2 и M3 в маргаритах, M1 и M2 в циннвальдите и лепидолите в работах не приводится.

РИС. 9. Зависимость среднего октаэдрического расстояния d_0(Al–O) от параметра b в диоктаэдрических силикатах [3]

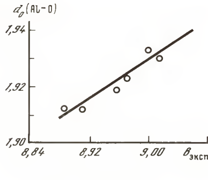
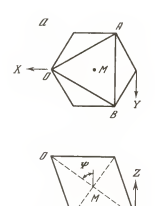
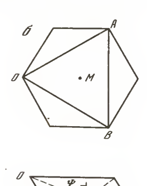


РИС. 10. Сжатие по толщине (*а*) и увеличение горизонтальных размеров (*б*) октаэдрического слоя [35]





филлита [23], где упорядоченно распределены катионы Mg^{2+} и Al^{3+}, d_0 (Mg–O) = 2,07 Å, d_0 (Al–O) = 2,01 Å. В структурах литиевых слюд [79, 80, 81, 84] в октаэдрах, занятых преимущественно катионами Li^+, расстояние d_0 обычно больше, чем в октаэдрах, занятых преимущественно катионами Al^{3+}. В диоктаэдрических структурах, где $^1/_3$ октаэдрических позиций не заполнена, среднее расстояние от центра пустого *транс*-октаэдра до анионов больше, чем d_0 (Al–O), и сравнимо с d_0 (Mg–O). В работе [3] показано, что для диоктаэдрических структур, октаэдрические позиции которых заняты преимущественно катионами Al^{3+}, расстояние d_0 (Al–O) увеличивается с увеличением параметра b (рис. 9). Это объясняется тем, что в K-слюдах по сравнению с Na- и Ca-слюдами разворот тетраэдров меньше в связи с достижением предельно допустимых значений длин связей K–O, а соответствие тетраэдрической и октаэдрической сеток достигается (наряду с другими факторами) также за счет растяжения октаэдрической сетки вдоль оси b, что приводит к увеличению d_0(Al–O).

Длина ребер октаэдров может быть вычислена как $l_0^{ср} = \sqrt{2}d_0$ [90]. Следует отметить, что обычно длина ребер верхнего и нижнего оснований октаэдров $l_0^{н}$ больше на 10–14% длины боковых поделенных ребер $l_0^{п}$ (табл. 4, 5), а в диоктаэдрических структурах боковые неподеленные ребра длиннее боковых поделенных.

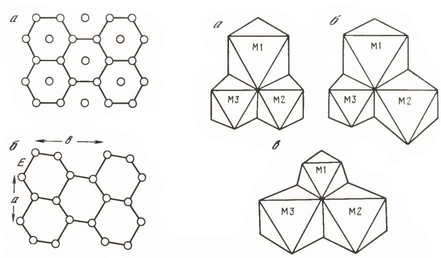


РИС. 11. Гексагональная октаэдрическая сетка (*а*) и искаженная диоктаэдрическая сетка (*б*) [23]

РИС. 12. Установленные типы сочетаний *транс-* (M1) и *цис*-октаэдров (M2, M3) различного размера в диоктаэдрических и упорядоченных структурах слоистых силикатов 2 : 1

а – пирофиллит, диоктаэдрические слюды и хлориты, лепидолит-$2M_1$ [82], лепидолит-1M [80], лепидолиты-$2M_2$ [78, 79, 80], фторполилитионит-1M [84], эфесит-1M [85], битиит-$2M_1$ [85], Li,Be-слюда-$2M_1$ [87], Ge-слюды-1M [51, 52], оксибиотит-1M и -$2M_1$ [45]; *б* – протолитионит-3T [88], циннвальдит-1M [86], лепидолит-1M [80]; *в* – ксантофиллит-1M [23]

Сжатие триоктаэдрической сетки. В триоктаэдрических сетках укорочение боковых поделенных ребер октаэдров при полной занятости позиций катионами одного сорта или при неупорядоченном расположении катионов разного сорта ведет к равномерному сжатию по толщине этих сеток. Величина сжатия октаэдров может быть оценена углом ψ между телесной диагональю и нормалью к поверхности сетки (рис. 10) [91]; обычно ψ в триоктаэдрических сетках больше, чем в правильном октаэдре (54°44′). Толщина октаэдрической сетки $h_0 = 2d_0 \cos\psi$. Ее изменение влечет за собой изменение горизонтальных размеров октаэдрической сетки.

Искажение октаэдрической сетки. В диоктаэдрических сетках из-за того, что $^1/_3$ октаэдров не заселена, атомы кислорода, образующие пустой октаэдр, не испытывают электростатического притяжения из центра этого октаэдра и смещаются в противоположном направлении, т.е. от центра пустого октаэдра, для экранирования электростатического отталкивания катионов занятых октаэдров. Такое смещение атомов кислорода приводит к развороту верхних и нижних крышек октаэдров относительно друг друга на углы до 6,5° в слюдах [23, 71] и до 9,3° в хлоритах [32, 74], укорочению боковых поделенных ребер, увеличению длины ребер, общих заселенному и пустому октаэдрам, и растяжению ребер E вакантного *транс*-октаэдра (рис. 11). В результате такого растяжения де-

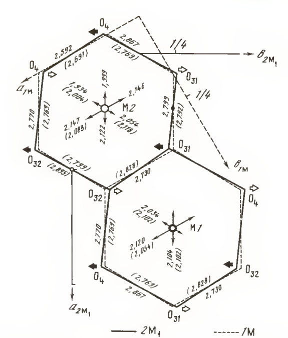


РИС. 13. Относительное смещение атомов кислорода O_3 и O_4 политипа $2M_1$ (сплошная линия) относительно политипа 1M (штриховая линия) в направлении $\pm b$ в проекции на плоскость (001) [44]

формируется гексагон из кислородов диоктаэдрической сетки, к которому примыкает тетраэдрическая сетка: два противоположных ребра Е становятся длиннее, чем четыре других. Сравнение длин ребер этого искаженного гексагона с длинами ребер $l_t^{ид}$ идеального гексагона, образованного апикальными кислородами тетраэдрической сетки, показало, что $l_t^{ид}$ больше коротких и меньше длинных ребер кислородного гексагона диоктаэдрической сетки. При сочленении сеток для приспособления к размерам длинных ребер тетраэдры наклоняются и создают гофрировку базальной тетраэдрической поверхности.

Деформация кислородной поверхности наблюдается в триоктаэдрических сетках при упорядоченном заселении октаэдров катионами разного размера. В изученных структурах установлены преимущественно три типа сочетаний октаэдров различного размера: *транс*-октаэдр – большой, а два *цис*-октаэдра – маленькие (рис. 12, *а*); *транс*-октаэдр и один из *цис*-октаэдров – (большие, другой *цис*-октаэдр – маленький (рис. 12, *б*); *транс*-октаэдр – маленький, а оба *цис*-октаэдра – большие (рис. 12, *в*). Возможен также случай, когда все три октаэдра имеют разные размеры [81, 83] . В зависимости от размеров сочетающихся *цис*- и *транс*-октаэдров возможны два варианта гексагональных сеток, к которым примыкают апикальные кислороды тетраэдрической сетки: в случае, указанном на рис. 12, *а*, два ребра длинные, четыре – короткие, а на рис. 12, *б*, *в* – четыре ребра длинные, а два – короткие.

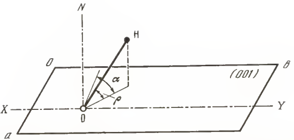


РИС. 14. Поляриый угол ρ и азимутальный угол α, характеризующие положение гидроксила в октаэдрической сетке слоя 2 : 1

В триоктаэдрических структурах с катионами одного сорта или неупорядоченными катионами разного размера в октаэдрической сетке деформация кислородной поверхности незначительна. Гофрировка тетраэдрической базальной поверхности практически не наблюдается.

Сдвиг верхних и нижних крышек октаэдров. Тщательно выполненный эксперимент по уточнению структуры биотитов и оксибиотитов-1М и -$2M_1$ [44, 45] позволил установить еще одну форму искажения октаэдрической сетки в политипе $2M_1$. Особенность ее заключается в том, что верхние и нижние триады октаэдрических атомов кислорода в элементарном слое политипа $2M_1$ сдвинуты как единое целое в направлении $\pm b$ по отношению к положению таких же триад в элементарном слое политипа 1М. В результате (рис. 13) в октаэдрах M1 и M2 укорачиваются две из шести связей M–O, две удлиняются, а две остаются почти такими же, как эквивалентные расстояния в политипе 1М. Также укорачиваются два из шести поделенных ребер, два удлиняются, а два остаются почти такими же, как в политие 1М. Неподеленные ребра имеют одинаковую длину в политипах 1М и $2M_1$. Такой сдвиг приводит к изменению симметрии элементарного слоя политипа $2M_1$ до $C\bar{1}$ вместо $C2/m$ при симметрии двухэтажного пакета $C2/c$.

Ориентация гидроксильной группы. Определения кристаллической структуры методами нейтронной дифракции [30, 36, 37, 61, 72], а в некоторых случаях и рентгеновскими методами [34, 48, 55, 68, 87, 88] позволили локализовать положение атома водорода гидроксильной группы OH^- в октаэдрической сетке слоя 2 : 1 слоистых силикатов. Результаты этих исследований подтверждаются методами ИК-спектроскопии [92] и данными по ориентации ОН-вектора, полученными из расчетов электростатической энергии [93, 94, 95]. Длина связи О–Н в гидроксиле составляет 0,93–1,00 Å. Ориентация вектора О–Н характеризуется полярным углом ρ между направлением этого вектора и плоскостью (001) и азимутальным углом α между этим вектором и плоскостью (или псевдоплоскостью) симметрии единичного слоя, проходящей через атомы кислорода гидроксильных групп (рис. 14).

В триоктаэдрических структурах, где заняты все октаэдры, водород отталкивается октаэдрическими катионами по направлению к межслоевому промежутку, так что связь О–Н направлена перпендикулярно плоскости

(001), $\rho = 90$, $\alpha = 0^\circ$. Взаимное отталкивание катионов K^+ и H^+, расположенных на расстоянии 3,10 Å [37], приводит к увеличению межслоевого промежутка до 3,45 Å в гидроксифлогопите [38] по сравнению с 3,36 Å во фторфлогопите, где ион фтора расположен прямо под межслоевым катионом K^+ на расстоянии 4,01 Å [39]. Увеличение межслоевого промежутка ослабляет связи K–O, чем можно объяснить более низкую термическую стабильность, меньшую твердость и сопротивляемость к химическому воздействию по сравнению со фторфлогопитом. В работе [96] сообщается, что ион K^+ труднее замещается в безалюминиевом тетракремниевом флогопите $KMg_{2,5}Si_4O_{10}F_2$ по сравнению с обычным флогопитом $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. Это объясняется частичным диоктаэдрическим характером первой слюды и соответствующей ориентацией вектора OH во второй, приводящими к более сильной связи K–O в безалюминиевой слюде, несмотря на локализацию отрицательного заряда в тетраэдрической сетке в обычном флогопите.

В диоктаэдрических структурах вектор O–H незначительно отклонен от плоскости (001) к межслоевому промежутку и направлен в сторону вакантного октаэдра; экспериментально установленный угол ρ в мусковите-$2M_1$ равен 12° [61] (по расчетным данным в мусковите-$2M_1$ угол ρ равен 15° [93]) и увеличивается до 26° в пирофиллите [95], что связывают с отсутствием межслоевого катиона.

На ориентацию связи O–H влияют несколько факторов [93]. В частности, полярный угол ρ уменьшается с увеличением положительного заряда тетраэдрической сетки, так что по расчетным данным протоны гидроксильных групп могут находиться внутри *транс*-октаэдра, компенсируя в некоторой степени недостаток положительного заряда октаэдрической сетки. Другой причиной, влияющей на положение вектора O–H, является геометрический фактор. Так, в парагоните-$2M_1$ с таким же распределением зарядов, как и в мусковите-$2M_1$, но с межслоевым катионом Na^+, приводящим к иным геометрическим характеристикам слоев, угол ρ равен 24,4° [68]. При упорядоченном распределении октаэдрических катионов по позициям ориентация OH-группы также меняется, в частности вектор O–H поворачивается в сторону *цис*-октаэдра с меньшим катионным зарядом. Это обстоятельство может быть использовано при распределении по позициям катионов с разными зарядами. При исследовании ди-триоктаэдрических слюд оказалось, что положение вектора O–H может быть не однозначно. При исследовании ди-триоктаэдрической Li,Be-слюды выявлены два положения иона H^+ при $\rho = 22$ и 58° [87], что связывается с различной ориентацией вектора O–H в диоктаэдрических (вакантный *транс*-октаэдр) и в триоктаэдрических ячейках (*транс*-октаэдр занят катионами Li^+). Аналогичные результаты получены при нейтронографическом исследовании маргарита-$2M_1$, в структуре которого октаэдр M1 заселен примерно на 21% [72]. Связи O–H на 79% локализуются в ориентации с $\rho = 12^\circ$ (такое значение угла характерно для диоктаэдрических слюд) и на 21% – с $\rho = 90^\circ$ (такая величина угла свидетельствует о триоктаэдрическом характере заселения).

Из рассмотренных примеров следует, что экспериментально установленное положение протона H^+ может давать дополнительную информацию о

кристаллохимических особенностях структур, в частности о характере упорядоченности разнозарядных катионов и вакансий в октаэдрической сетке, о перераспределении зарядов между тетраэдрической и октаэдрической сетками и некоторых особенностях межслоевого промежутка.

3.2. Структура тетраэдрической сетки

Основные искажения в тетраэдрической сетке по сравнению с идеальной могут быть сведены к следующим случаям.

ТАБЛИЦА 6

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (В Å) И СОСТАВ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ СЕТОК В СТРУКТУРАХ С НЕУПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ КАТИОНОВ

Соединение	Состав тетраэдра T1	T1-тетраэдр		
		$d^{в}_{t_1}$	$d^{б}_{t_1}$	$d^{ср}_{t_1}$
	Тальк			
I	$Si_{1,0}$	1,621	1,624	1,623
	Триоктаэдрические слюды			
IX	$Si_{1,0}$	1,602	1,632	1,625
VIII	$Si_{0,875}Al_{0,125}$	1,627	1,641	1,638
VII	$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,656	1,648	1,651
XXVIII	$Si_{0,687}Al_{0,288}Ti_{0,006}Fe^{3+}_{0,018}$	1,632	1,669	1,660
XXIX	$Si_{0,716}Al_{0,268}Ti_{0,005}Fe^{3+}_{0,012}$	1,643	1,601	1,657
XXX	$Si_{0,583}Al_{0,413}Ti_{0,003}$	1,659	1,677	1,673
XXXI	$Si_{0,513}Al_{0,485}Ti_{0,002}$	1,663	1,691	1,684
XXVII	$Si_{0,672}Al_{0,323}Ti_{0,005}$	1,66	1,68	1,67
VI	$Si_{0,745}Al_{0,255}$	1,648	1,639	1,642
II	$Si_{0,738}Al_{0,262}$	1,648	1,650	1,649
III	$Si_{0,728}Al_{0,272}$	1,654	1,653	1,654
IV	$Si_{0,72}Al_{0,28}$	1,662	1,658	1,659
V	$Si_{0,708}Al_{0,287}Ti_{0,005}$	1,653	1,662	1,660
XI	$Si_{0,715}Al_{0,285}$	1,667	1,656	1,659
XII	$Si_{0,715}Al_{0,285}$	1,674	1,659	1,663
XIII	$Si_{0,71}Al_{0,266}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,024}$	1,668	1,651	1,655
XVI	$Si_{0,702}Al_{0,298}$	1,661	1,658	1,659
XV	$Si_{0,678}Al_{0,322}$	1,700	1,654	1,665
XIX	$Si_{0,765}Al_{0,008}Fe^{3+}_{0,218}$	1,659	1,681	1,676
XVIII	$Si_{0,745}Al_{0,138}Fe^{3+}_{0,112}Ti_{0,005}$	1,658	1,667	1,665
XVII	$Si_{0,742}Al_{0,02}Ti_{0,008}Fe^{3+}_{0,21}$	1,681	1,680	1,680
XXV	$Si_{0,262}Al_{0,738}$	1,710	1,736	1,730
X	$Si_{0,908}Al_{0,008}Fe_{0,01}Mg_{0,075}$	1,616	1,660	1,649
XX	$Ge_{0,75}Al_{0,25}$	1,741	1,744	1,744

Разворот тетраэдров в слое от идеального гексагонального мотива до дитригонального, предсказанный теоретически [10, 11, 97], подтвердился для большинства структур. В неискаженной кремниевой тетраэдрической сетке с Si–O = 1,62 Å параметр b равен 9,16 Å, а в триоктаэдрической сетке с Mg–O = 2,10 Å параметр b равен 8,91 Å [98]. Соответствие размеров сеток при их сочленении достигается в первую очередь за счет разворота тетраэдров в слое на угол α (рис. 15) около оси, нормальной к поверхности слоев. Если бы тетраэдры были правильными, а соответствие сеток достигалось лишь разворотом тетраэдров, угол α мож-

T1-тетраэдр			T2-тетраэдр						Δz	α, град
$l^{в}_{t1}$	$l^{б}_{t1}$	$l^{ср}_{t1}$	$d^{в}_{t2}$	$d^{б}_{t2}$	$d^{ср}_{t2}$	$l^{в}_{t2}$	$l^{б}_{t2}$	$l^{ср}_{t2}$		
					Тальк					
2,648	2,651	2,650	1,622	1,623	1,623	2,648	2,651	2,650	0,011	3,56
					Триоктаэдрические слюды					
2,678	2,625	2,652			Значения как в T1				0,003	1,42
2,696	2,651	2,674			,,				–	3,64
2,720	2,671	2,696			,,				0,008	6,50
2,715	2,705	2,710			,,				0,14	6,52
2,722	2,686	2,704			,,				0,018	6,64
2,741	2,720	2,731			,,				0,000	10,86
2,763	2,735	2,749			,,				0,019	12,61
2,74	2,72	2,73			,,				0,010	7,50
–	–	–			,,				–	5,9
2,710	2,676	2,693			,,				0,002	7,5
2,719	2,681	2,700			,,				0,001	7,67
–	–	–			,,				0,005	–
2,727	2,693	2,710			,,				0,003	8,97
2,729	2,688	2,708			,,				0,001	7,61
2,732	2,698	2,715	1,675	1,650	1,656	2,728	2,680	2,704	0,001	7,63
2,724	2,681	2,702			Значения как в T1				0,021	7,25
2,724	2,693	2,702			,,				0,014	1,5
2,753	2,687	2,720			,,				0,06	1,0
2,752	2,720	2,736			,,				0,017	8,96
2,730	2,707	2,719			,,				0,006	9,24
2,751	2,736	2,744			,,				0,008	11,45
2,813	2,823	2,818			,,				0,06	23,0
2,698	2,686	2,692			,,				0,035	7,10
2,881	2,811	2,846			,,				0,005	15,90

ТАБЛИЦА 6 (окончание)

Соединение	Состав тетраэдра T1	T1-тетраэдр		
		$d_{t1}^{в}$	$d_{t1}^{б}$	$d_{t1}^{ср}$
XXI	$Ge_{0,75}Al_{0,25}$	1,746	1,745	1,746
XXII	$Ge_{0,75}Al_{0,25}$	1,751	1,748	1,749
XXIII	$Ge_{0,93}Al_{0,07}$	1,755	1,743	1,746
XXIV	$Ge_{1,0}$	1,702	1,757	1,744
	Триоктаэдрические хлориты			
XXXII	$Si_{0,79}Al_{0,21}$	1,639	1,655	1,651
XXXIII	$Si_{0,76}Al_{0,24}$	1,639	1,659	1,654
XXXIV	$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,645	1,660	1,656
XXXVI	$Si_{0,67}Al_{0,33}$	1,670	1,669	1,670
	Пирофиллит			
XXXVIII	$Si_{0,995}Al_{0,005}$	1,632	1,612	1,617
	Диоктаэдрические слюды			
XLV	$Si_{0,772}Al_{0,228}$	1,612	1,639	1,632
XXXIX	$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,642	1,646	1,645
XL	$Si_{0,755}Al_{0,245}$	1,637	1,646	1,643
XLI	$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,649	1,643	1,644
XLVIII	$Si_{0,86}Al_{0,14}$	1,62	1,67	1,66
L	$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,648	1,654	1,652
XLIX	$Si_{0,735}Al_{0,265}$	1,655	1,652	1,653
LIV	$Si_{0,575}Al_{0,425}$	1,647	1,659	1,656
	Литиевые слюды			
LXIX	$Si_{1,0}$	1,564	1,638	1,620
LIX	$Si_{1,0}$	1,586	1,638	1,625
LXVII	$Si_{0,895}Al_{0,105}$	1,618	1,631	1,628
LXII	$Si_{0,84}Al_{0,16}$	1,604	1,639	1,630
LXIII	$Si_{0,87}Al_{0,13}$	1,619	1,633	1,629
LXIV	$Si_{0,87}Al_{0,13}$	1,622	1,635	1,632
LXV	$Si_{0,97}Al_{0,03}$	1,62	1,65	1,64
LVII	$Si_{0,71}Al_{0,275}$	1,605	1,659	1,644
LVIII	$Si_{0,812}Al_{0,188}$	1,656	1,649	1,651
LX	$Ge_{1,0}$	1,704	1,757	1,744

Примечание. Состав тетраэдра T2 такой же как T1. Условные обозначения здесь и в табл. 7: $d_t^{в}$ – расстояние тетраэдрический катион–вершинный кислород; $d_t^{б}$ – расстояние тетраэдрический катион–базальный кислород; $d_t^{ср}$– среднее расстоя-

Т1-тетраэдр			Т2-тетраэдр						Δz	α, град
$l^{в}_{t1}$	$l^{б}_{t1}$	$l^{ср}_{t1}$	$d^{в}_{t2}$	$d^{б}_{t2}$	$d^{ср}_{t2}$	$l^{в}_{t2}$	$l^{б}_{t2}$	$l^{ср}_{t2}$		
2,886	2,812	2,849		”					0,004	14,9
2,891	2,819	2,855		”					0,006	13,2
2,905	2,787	2,846		”					0,052	13,9
2,906	2,775	2,841		”					0,05	12,9
				Триоктаэдрические хлориты						
2,709	2,683	2,696	1,641	1,654	1,651	2,708	2,680	2,694	0,001	6,4
2,714	2,688	2,701	1,641	1,657	1,653	2,714	2,682	2,698	0,005	7;2
2,720	2,688	2,704	1,644	1,660	1,656	2,720	2,687	2,703	0,014	6,0
2,745	2,706	2,726		Значения как в Т1					0	5,0
				Пирофиллит						
2,649	2,632	2,640	1,634	1,612	1,618	2,647	2,636	2,642	0,24	10,2
				Диоктаэдрические слюды						
2,695	2,641	2,668	1,616	1,640	1,634	2,698	2,623	2,661	0,18	15,22
2,707	2,663	2,685	1,644	1,646	1,645	2,709	2,663	2,686	0,266	13,0
2,705	2,660	2,682	1,642	1,643	1,643	2,709	2,654	2,682	0,22	11,37
2,712	2,657	2,685	1,648	1,643	1,644	2,711	2,657	2,684	0,213	11,67
2,70	2,72	2,71		Значения как в Т1					0,096	19,0
2,712	2,683	2,697	1,652	1,651	1,651	2,714	2,679	2,696	0,24	15,9
2,715	2,682	2,698	1,654	1,651	1,652	2,713	2,681	2,697	0,226	16,2
2,740	2,668	2,704	1,648	1,660	1,657	2,739	2,664	2,701	0,15	6,27
				Литиевые слюды						
2,682	2,596	2,639		Значения как в Т1					0,04	3,0
2,684	2,617	2,651		”					–	1,08
2,698	2,614	2,656	1,617	1,636	1,631	2,701	2,622	2,662	0,067	6,2
2,687	2,633	2,660	1,612	1,632	1,627	2,690	2,622	2,656	0,09	6,45
2,698	2,619	2,659	1,616	1,634	1,629	2,696	2,620	2,658	0,080	6,57
2,702	2,625	2,663		Значения как в Т1 .					0,070	7,25
2,71	2,63	2,67	1,60	1,64	1,63	2,69	2,62	2,65	0,08	3,4
–	–	–		Значения как в Т1					–	4,73
2,717	2,673	2,695		”					0,006	6,2
2,907	2,773	2,840		”					0,009	13,5

ние тетраэдрический катион–кислород; $l^{в}_{t}$ – длина боковых ребер тетраэдра; $l^{б}_{t}$ – длина базальных ребер тетраэдра; $l^{ср}_{t}$ – средняя длина ребер тетраэдра; Δz – величина гофрировки тетраэдрической поверхности; α – угол разворота тетраэдрической сетки.

ТАБЛИЦА 7

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (В Å) И СОСТАВ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ СЕТОК В СТРУКТУРАХ С УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Соединение	Состав тетраэдра T1	Состав тетраэдра T2	T1-тетраэдр		
			$d^{в}_{t1}$	$d^{б}_{t1}$	$d^{ср}_{t1}$
		Триоктаэдрические слюды			
XXVI	$Si_{0,96}Al_{0,04}$	$Si_{0,36}Fe^{3+}_{0,35}Fe^{2+}_{0,29}$	1,692	1,670	1,675
XIV	$Si_{0,708}Al_{0,264}\cdot(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,028}$	$Si_{0,712}Al_{0,280}\cdot(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn)_{0,008}$	1,670	1,648	1,653
		Триоктаэдрические хлориты			
XXXV	$Si_{0,9}Al_{0,1}$	$Si_{0,6}Al_{0,4}$	1,648	1,632	1,636
XXXVII	$Si_{0,3}Al_{0,7}$	$Si_{0,8}Al_{0,2}$	1,68	1,74	1,73
		Диоктаэдрические слюды			
XLII	$Si_{1,0}$	$Si_{0,555}Al_{0,445}$	1,619	1,595	1,603
XLIV	$Si_{1,0}$	$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,617	1,619	1,619
XLIII	$Si_{0,96}Al_{0,04}$	$Si_{0,83}Al_{0,17}$	1,627	1,610	1,614
LI	$Si_{1,0}$	$Si_{0,5}Al_{0,5}$	1,63	1,60	1,61
LII	$Si_{0,147}Al_{0,853}$	$Si_{0,847}Al_{0,153}$	1,722	1,755	1,747
	$Si_{0,908}Al_{0,092}$	$Si_{0,215}Al_{0,785}$	1,614	1,626	1,623
LIII*	$Si_{0,02}Al_{0,98}$	$Si_{0,94}Al_{0,06}$	1,727	1,755	1,748
	$Si_{0,94}Al_{0,06}$	$Si_{0,02}Al_{0,98}$	1,624	1,627	1,626
XLVI	$Si_{0,92}Al_{0,08}$	$Si_{0,85}Al_{0,15}$	1,618	1,623	1,622
XLVII	$Si_{0,59}Al_{0,41}$	$Si_{1,0}$	1,660	1,681	1,676
		Диоктаэдрические хлориты			
LV	$Si_{1,0}$	$Si_{0,60}Al_{0,40}$	1,68	1,60	1,618
LVI	$Si_{1,0}$	$Si_{0,43}Al_{0,57}$	1,64	1,60	1,61
		Литиевые слюды			
LXVI	$Si_{0,86}Al_{0,14}$	$Si_{0,855}Al_{0,145}$	1,623	1,634	1,631
LXI*	$Si_{0,847}Al_{0,153}$	$Si_{0,847}Al_{0,153}$	1,604	1,642	1,633
LXVIII	$Si_{1,0}$	$Si_{0,8}Al_{0,2}$	1,63	1,61	1,617
LXXIII	$Si_{0,05}Be_{0,24}Al_{0,71}$	$Si_{0,88}Al_{0,12}$	1,728	1,721	1,723
	$Si_{0,81}Be_{0,04}Al_{0,15}$	$Al_{0,70}Be_{0,30}$	1,624	1,635	1,632
LXX	$Si_{0,1}Al_{0,9}$	$Si_{1,0}$	1,74	1,77	1,75
LXXII	$Si_{0,14}Al_{0,56}Be_{0,30}$	$Si_{0,87}Al_{0,13}$	1,68	1,72	1,71
	$Al_{0,60}Be_{0,40}$	$Si_{1,0}$	1,68	1,73	1,72
LXXIV	$Si_{0,86}Al_{0,14}$	$Si_{0,66}Al_{0,34}$	1,628	1,644	1,636
LXXI	$Si_{0,77}Al_{0,23}$	$Si_{0,81}Al_{0,19}$	1,653	1,644	1,646

* Распределение катионов по позициям T1 и T2 в работах не приводится.

Т1-тетраэдр			Т2-тетраэдр						Δz	α, град
$l_{t1}^{в}$	$l_{t1}^{б}$	$l_{t1}^{ср}$	$d_{t2}^{в}$	$d_{t2}^{б}$	$d_{t2}^{ср}$	$l_{t2}^{в}$	$l_{t2}^{б}$	$l_{t2}^{ср}$		
Триоктаэдрические слюды										
2,803	2,652	2,727	1,683	1,794	1,766	2,912	2,837	2,874		
2,721	2,677	2,699	1,667	1,652	1,656	2,723	2,680	2,701	0,024	7,42
Триоктаэдрические хлориты										
2,711	2,629	2,670	1,662	1,693	1,685	2,758	2,741	2,750	0,028	6,2
2,79	2,84	2,82	1,68	1,62	1,63	2,72	2,61	2,67	0,01	9,3
Диоктаэдрические слюды										
2,653	2,577	2,615	1,622	1,688	1,671	2,710	2,739	2,725	0,14	11,57
2,674	2,608	2,641	1,605	1,668	1,653	2,685	2,710	2,697	0,22	11,5
2,669	2,592	2,630	1,598	1,646	1,634	2,674	2,660	2,667	0,18	9,36
2,67	2,58	2,62	1,63	1,70	1,68	2,74	2,76	2,75	0,09	15,75
2,869	2,835	2,852	1,636	1,632	1,633	2,717	2,642	2,678	0,20	20,7
2,667	2,635	2,651	1,713	1,743	1,736	2,819	2,827	2,823		
2,863	2,845	2,854	1,634	1,625	1,628	2,678	2,637	2,658	0,186	20,92
2,672	2,637	2,655	1,727	1,755	1,748	2,862	2,845	2,854	0,195	20,87
2,678	2,616	2,647	1,630	1,634	1,633	2,696	2,635	2,665	0,16	6,03
2,748	2,721	2,735	1,655	1,602	1,615	2,684	2,565	2,625	0,06	5,5
Диоктаэдрические хлориты										
2,69	2,59	2,64	1,62	1,69	1,675	2,71	2,76	2,735	0,20	13,67
2,69	2,57	2,633	1,75	1,68	1,695	2,83	2,71	2,767	0,08	8,0
Литиевые слюды										
2,707	2,618	2,661	1,621	1,636	1,633	2,704	2,630	2,658	0,098	5,9
		2,663	1,614	1,622	1,620			2,643	0,10	5,0
2,69	2,59	2,638	1,62	1,66	1,652	2,73	2,66	2,694	0,12	7,7
2,821	2,803	2,812	1,644	1,623	1,628	2,668	2,649	2,658	0,162	21,7
2,672	2,659	2,666			1,721				0,160	
2,86	2,91	2,88	1,65	1,59	1,60	2,66	2,59	2,62	0,19	20,9
2,77	2,82	2,79	1,67	1,64	1,64	2,72	2,65	2,68	0,17	20,9
2,79	2,83	2,81	1,66	1,61	1,62	2,66	2,64	2,65		
2,696	2,631	2,663	1,644	1,665	1,665	2,735	2,697	2,716	0,10	5,61
2,718	2,657	2,688	1,643	1,638	1,639	2,706	2,647	2,677	0,124	5,8

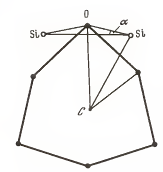


РИС. 15. Дитрагональный разворот тетраэдрической сетки [105]

но было бы легко рассчитать из соотношения теоретического и экспериментального значений параметра b. Однако оба эти условия часто не выполняются, и более точное значение угла α в случае слюд можно получить на основании уравнения множественной регрессии [99]:

$$\alpha = 218{,}0\ (b_t/b_o) - 1{,}5\ F - 221{,}5,$$

$$b_t/b_o = 4\ d_t/3\ d_o,$$

где b_t – параметр тетраэдрической сетки, b_o – параметр октаэдрической сетки, d_t – среднее расстояние тетраэдрический катион–кислород, d_o – среднее расстояние октаэдрический катион–кислород, F – отношение валентности межслоевого катиона к его ионному радиусу. Это уравнение выведено для триоктаэдрических структур. В случае диоктаэдрических структур из отношения b_t/b_o вычитают величину 0,07, чтобы привести его в соответствие с данными по триоктаэдрическим структурам.

Макколи и Ньюнхэм показали [99], что в слюдах на величину дитригонального разворота, кроме несоответствия между сетками, влияет также природа межслоевого катиона (его вклад в величину разворота тетраэдров может достигать 10%). Влияние межслоя на разворот тетраэдрической сетки в хлоритах видно на примере ди- и ди-триоктаэдрических хлоритов. При практически одинаковом составе слоя 2 : 1 этих структур в диоктаэдрическом хлорите угол α равен 13,67°, а в ди-триоктаэдрическом с бо́льшим размером межслоевой октаэдрической сетки – 8° [32, 74].

Углы α для ди- и триоктаэдрических структур (табл. 6, 7) варьируют в довольно широких пределах и достигают 21–23° в структурах маргарита и ксантофиллита [23], что приводит к сжатию тетраэдрической сетки почти на 10%. Для триоктаэдрических структур угол разворота, как правило, меньше, чем для диоктаэдрических, что объясняется бо́льшим соответствием в этом случае тетраэдрических и октаэдрических сеток.

Гофрировка тетраэдрической сетки. Для диоктаэдрических и для структур с упорядоченным распределением разных по размерам октаэдрических катионов характерен наклон тетраэдров, приводящий к гофрировке тетраэдрической сетки. На наличие и причины гофрировки впервые указал Такеучи [23]. Гофрировку связывают с отмечавшимися выше искажениями поверхности октаэдрической сетки, к которой примыкает слой апикальных атомов кислорода тетраэдрической сетки, и описывают разностью в координатах z базальных кислородов, два из которых обычно лежат в одной плоскости, а третий смещен [60]:

$$\Delta z = [(z_{O_1} + z_{O_2})/2 - z_{O_3}]\,c \sin\beta.$$

Величины Δz в рассматриваемых структурах приведены в табл. 6, 7. Приподнятые (или опущенные) края базальных треугольников образуют зигзагообразные линии, расположенные под углом ~30° к оси второго порядка (направление [110] в пирофиллите, моноклинных слюдах, хлоритах и

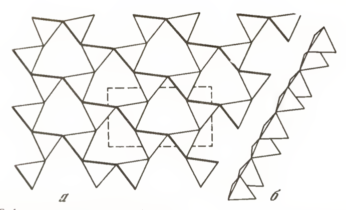


РИС. 16. Гофрировка тетраэдрической сетки

а – проекция на плоскость (001), *б* – проекция вдоль направления [110] [23]. Жирными линиями выделены приподнятые края базальных треугольников

[$\bar{1}2\bar{1}0$] – в тригональных). На рис. 16 показана гофрированная поверхность тетраэдрической сетки в структуре маргарита-$2M_1$ [23].

Более тщательный анализ данных по структурам позволяет детализировать механизм гофрировки. В структурах слоистых силикатов гофрировка тетраэдрической сетки может быть двух типов, отличающихся направлением смещения одного из апикальных кислородов тетраэдрической сетки [88]. Это связано с различным характером искажения поверхности октаэдрической сетки при упорядоченном распределении разных по размерам октаэдрических катионов и вакансий. В том случае, если в гексагоне октаэдрической сетки два ребра больше, а четыре меньше ребра гексагона тетраэдрической сетки (см. рис. 12, *а*) согласование размеров ребер гексагона тетраэдрической сетки с длинными ребрами гексагона октаэдрической сетки происходит за счет такого наклона тетраэдров, при котором базальные атомы кислорода тетраэдрической сетки (O_3), расположенные над бо́льшими по размерам ребрами, будут смещены в сторону октаэдрической сетки (1-й тип гофрировки, рис. 17, *а*). В случае же, когда два ребра из шести меньше, а четыре – больше (см. рис. 12, *б, в*), базальные атомы кислорода тетраэдрической сетки (O_3), расположенные над маленькими ребрами, будут смещены в сторону межслоевого катиона (2-й тип гофрировки, см. рис. 17, *б*).

Подавляющее большинство расшифрованных к настоящему времени структур слюды, хлоритов и пирофиллита имеют первый тип гофрировки тетраэдрической сетки. Гофрировка второго типа является следствием обсуждавшегося выше необычного распределения октаэдрических катионов и впервые установлена в структуре протолитионита-3Т [88]. Она присутствует также в структурах циннвальдита-1М [86], лепидолитов-1М [80, 81]. Гофрировку такого типа следует ожидать и в структурах ксантофиллита-1М [23] и лепидолита-3Т [83], структуры которых требуют дополнительного уточнения.

Размер ребра гексагона $l_t^{ид}$, образованного апикальными кислородами тераэдрической сетки, зависит от величины $l_t^{б}$: $l_t^{ид} = 2l_t^{б}/\sqrt{3}$. При развороте

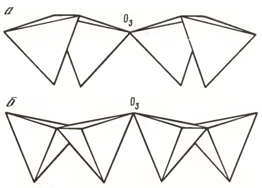


РИС. 17. Типы гофрировки тетраэдрической сетки.

тетраэдрической сетки на угол α достигается соответствие ее средних размеров со средними размерами октаэдрической сетки, при этом происходит уменьшение ребер гексагона из апикальных атомов кислорода до $l_t^{\text{ид}}\cos\alpha$. Величина гофрировки Δz зависит от несоответствия размеров этого ребра длинному ребру гексагона октаэдрической сетки ($\Delta l = l_{o\max}^{\text{н}} - l_t^{\text{ид}}\cos\alpha$). Для пирофиллита, диоктаэдрических хлоритов и наиболее точно установленных структур слюд зависимость Δz от Δl (рис. 18) имеет линейный характер: $\Delta z = 0{,}48\Delta l$.

Искажения в индивидуальных тетраэдрах. Для идеальной модели предполагалось, что тетраэдры в слое правильные, а катионы находятся в их геометрических центрах. Для тетраэдров состава $Si_{1-x}Al_x$ в структурах слоистых силикатов $d_t = d_{Si-O}(1-x) + d_{Al-O}x$ (см.[2]). При последующих уточнениях силикатных структур было показано, что длина связи тетраэдрический катион—кислород зависит от сорта тетраэдрических катионов, степени их замещения и способа соединения тетраэдров в структуре; катионы могут быть смещены из геометрического центра, а сами тетраэдры вытянуты или сжаты [90]. Можно выделить следующие искажения для индивидуальных тетраэдров в структурах слоистых силикатов 2 : 1.

1. Тетраэдры могут сжиматься или вытягиваться (см. табл. 6, 7), в связи с этим межатомные расстояния $l_t^{\text{б}}$ в структурах с неупорядоченным расположением тетраэдрических катионов и в Si-тетраэдрах в структурах с упорядоченным расположением катионов меньше, чем межатомные расстояния $l_t^{\text{в}}$, т.е. тетраэдры вытянуты вдоль оси c^*. В Si, Al-тетраэдрах в структурах с упорядоченным расположением тетраэдрических катионов межатомные расстояния $l_t^{\text{б}} > l_t^{\text{в}}$, т.е. тетраэдры сплющены вдоль оси c^*

2. Усредненный тетраэдрический катион смещен из геометрического центра. Для наиболее хорошо изученных структур отмечается, что на величину этого смещения влияют как степень замещения катиона Si^{4+} на Al^{3+},

---

[2] Межатомные расстояния d_{Si-O} и d_{Al-O} меняются от структуры к структуре, но в наиболее общем случае для триоктаэдрических структур рекомендуется использовать величины $d_{Si-O} = 1{,}62$, $d_{Al-O} = 1{,}77$ Å [101], а для диоктаэдрических – $d_{Si-O} = 1{,}61$ и $d_{Al-O} = 1{,}75$ Å [100].

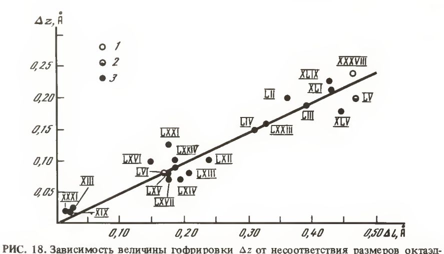


РИС. 18. Зависимость величины гофрировки Δz от несоответствия размеров октаэдрической и тетраэдрической сеток ($\Delta l = l^{н}_{o\,max} - l^{ид}_{t} \cos\alpha$)

Номера образцов соответствуют соединениям, приведенным в табл. 2. *1* — пирофиллит, *2* — хлориты, *3* — слюды

так и положение и распределение компенсирующего положительного заряда. В зависимости от положения последнего в октаэдрической сетке или межслоевом промежутке происходит смещение тетраэдрического катиона к основанию тетраэдра или к его вершине. При этом подразумевается некоторое среднестатистическое положение тетраэдрических катионов, определяемое методами структурного анализа. На самом же деле положение различных сортов катионов в тетраэдрах может существенно отличаться. Такое отличие наблюдается при различной степени упорядоченности в распределении катионов Si^{4+} и Al^{3+} в тетраэдрах. Однако в настоящее время не известны методы, которые позволили бы определять положение отдельных катионов при изоморфных замещениях в индивидуальных тетраэдрах, относящихся к одной правильной системе точек.

3. При смещении катиона из геометрического центра тетраэдра длины связей $d^{в}_{t}$ и $d^{б}_{t}$ изменяются. Для большинства структур с неупорядоченным распределением тетраэдрических катионов межатомные расстояния $d^{в}_{t} > d^{б}_{t}$, т.е. тетраэдрический катион смещен к основанию тетраэдра (см. табл. 6). В тех структурах, где наблюдается упорядоченное замещение Al → Si [31, 58, 62, 69], катионы Si^{4+} приближены к основаниям, а катионы Al^{3+} смещены к вершинам тетраэдров до расстояний, меньших чем $Si{-}O_в$ ($O_в$ — вершинный кислород). Это объясняется тем, что более слабый катион Al^{3+} приближается к атому $O_в$ до насыщения его валентности, более сильные катионы Si^{4+} соседних тетраэдров насыщают валентности атомов $O_б$ ($O_б$ — базальный кислород), приближая их к себе. Кроме того, в насыщении валентности атомов $O_б$ участвуют также межслоевые катионы, что, в свою очередь, приводит к сокращению оснований Si-тетраэдров и увеличению оснований Al-тетраэдров.

Исключение составляют литиевые слюды [77, 79–81, 84], у которых катионы Si^{4+}, заполняющие тетраэдрическую сетку, смещены к апикальному

кислороду, но тетраэдры остаются вытянутыми. Такое смещение катионов Si^{4+} объясняется локальным нарушением баланса электростатической валентности.

В.А. Дриц [3] проанализировал экспериментально установленные вариации индивидуальных длин связей тетраэдрический катион–анион в Si,Al-тетраэдрах слоистых силикатов от их среднего значения для данного тетраэдра в зависимости от усилий связи, получаемых атомами кислорода, и пришел к выводу, что катион смещается на расстояние Δr из "центра тяжести" тетраэдра в направлении аниона, получающего меньшее усилие связи по сравнению со средним усилием связи, приходящимся на анион данного тетраэдра. Для силикатов, содержащих катионы Si^{4+} и Al^{3+} в тетраэдрической сетке, в работе [3] предложен график для определения смещения катиона (Δr) в зависимости от разности ΔP среднего усилия связи атомов кислорода в тетраэдре и усилия связи индивидуального атома кислорода в этом же тетраэдре.

3.3. Структура межслоевого промежутка

Рассматриваемые группы силикатов различаются по составу, а следовательно, и структуре межслоевого промежутка.

В группе пирофиллита–талька слои 2 : 1 практически электронейтральны и межслоевой промежуток не заполнен. Слои располагаются таким образом, что базальные атомы кислорода одного слоя находятся между базальными атомами кислорода гексагонального кольца соседнего слоя, так что кратчайшее расстояние O–O достигает 3,093 Å, а толщина межслоевого промежутка (η) равна 2,856 Å в тальке и 2,759 Å в пирофиллите (табл. 8).

В слюдах слои 2 : 1 за счет вхождения катионов Al^{3+} или Fe^{3+} в тетраэдры имеют избыточный отрицательный заряд, который компенсируется вхождением межслоевых катионов K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} и др. Заряд межслоевого промежутка в K,Na-слюдах равен +1, а в хрупких слюдах – +2 (состав тетраэдрической сетки $[Si_3Al]$ и $[Si_2Al_2]$ соответственно).

Координация межслоевого катиона в слюдах. В идеализированной модели структуры слюды межслоевой катион должен находиться в 12-кратной координации, т.е. в гексагональной призме, образованной базальными кислородами двух смежных тетраэдрических сеток с равноотстоящими от него анионами, шесть из которых расположены выше и шесть ниже межслоевого катиона. Такая координация действительно наблюдалась в структурах аннита [35], высокожелезистого биотита [46], фторполилитионита [84] и тетракремниевых слюд [41, 42, 77]. В структуре анандита-2O [53] межслоевой катион расположен в слегка искаженной гексагональной призме. При расшифровке структур диоктаэдрической $2M_2$-слюды [64] и Li-слюд [78, 79] установлена шестерная координация межслоевого катиона в скошенной тригональной призме. Однако в большинстве изученных ди- и триоктаэдрических слюд межслоевой катион имеет в разной степени искаженную шестерную октаэдрическую координацию.

Расстояния межслоевой катион–кислород (M–O) в слюдах фактически характеризуются расстоянием до ближайших ($M–O_{бл}$) и более далеких ($M–O_{д}$) атомов кислорода; величина Δ =

ТАБЛИЦА 8

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (В Å) МЕЖСЛОЕВОГО ПРОМЕЖУТКА

Соединение	Состав межслоевого промежутка	$M-O_{бл}$	$M-O_{д}$	Δ	η
	Тальк				
I	–	–	–	–	2,84
	Триоктаэдрические слюды				
XV	$K_{0,88}Na_{0,02}Ca_{0,02}(H_3O)_{0,04}$	3,135	3,192	0,057	3,36
IX	$K_{1,0}$	3,079	3,142	0,063	3,336
XVI	$K_{0,88}Na_{0,07}Ca_{0,03}$	3,144	3,216	0,071	3,349
VIII	$K_{1,0}$	3,045	3,209	0,164	–
VI	$K_{0,98}Na_{0,04}$	3,006	3,273	0,267	3,36
XXIX	$K_{0,734}Na_{0,316}Ba_{0,105}Ca_{0,003}$	3,307	3,025	0,282	3,395
VII	$K_{1,0}$	–	–	0,295	–
XXVIII	$K_{0,846}Na_{0,187}Ba_{0,058}Ca_{0,004}$	3,334	3,033	0,301	3,412
XIII	$K_{0,773}Na_{0,162}Ba_{0,022}$	2,962	3,294	0,332	3,287
XIV	$K_{0,773}Na_{0,162}Ba_{0,022}$	2,960	3,300	0,340	3,295
XXVII	$K_{0,78}Na_{0,11}Ca_{0,02}$	3,35	3,01	0,34	3,386
X	$K_{0,96}Na_{0,04}$	3,010	3,346	0,336	3,461
II	$K_{0,77}Na_{0,16}Ba_{0,05}$	2,969	3,312	0,343	3,383
IV	$K_{0,93}Na_{0,04}$	2,965	3,361	0,396	3,417
XI	$K_{0,78}Na_{0,16}Ba_{0,02}$	2,972	3,318	0,346	3,334
XII	$K_{0,78}Na_{0,16}Ba_{0,02}$	2,972	3,321	0,349	3,336
III	$K_{0,90}Na_{0,02}$	2,970	3,319	0,349	3,356
V	$K_{0,90}Na_{0,11}Ca_{0,02}$	2,969	3,376	0,407	3,446
XVIII	$K_{0,89}Na_{0,08}Ca_{0,03}$	2,974	3,387	0,413	3,392
XIX	$K_{0,9}Na_{0,1}$	2,973	3,394	0,421	3,451
XXX	$K_{0,576}Na_{0,087}Ba_{0,347}Ca_{0,004}$	3,408	2,913	0,495	3,383
XVII	$K_{1,06}Na_{0,09}Ca_{0,04}$	2,932	3,459	0,527	3,461
XXVI	$Ba_{0,87}Mn_{0,04}K_{0,05}Na_{0,04}Ca_{0,01}$	2,805	3,338	0,533	3,042
XXXI	$K_{0,352}Na_{0,110}Ba_{0,584}Ca_{0,005}$	3,438	2,866	0,572	3,328
XXIV	$K_{1,0}$	2,872	3,480	0,608	3,305
XXII	$K_{1,0}$	2,892	3,527	0,635	3,304
XXIII	$K_{1,0}$	2,857	3,513	0,656	–
XXI	$K_{1,0}$	2,845	3,556	0,711	3,354
XX	$K_{1,0}$	2,824	3,578	0,754	3,395
XXV	$Ca_{1,10}$	2,410	3,53	1,12	2,69
	Пирофиллит				
XXXVIII	–	–	–	–	2,759
	Диоктаэдрические слюды				
XLVII	$K_{0,90}Na_{0,02}Rb_{0,04}$	2,998	3,247	0,249	3,33
XLV	$K_{0,69}Na_{0,055}Ca_{0,125}$	2,939	3,199	0,260	–

ТАБЛИЦА 8 (окончание)

Соединение	Состав межслоевого промежутка	$M-O_{бл}$	$M-O_{д}$	Δ	η
	Диоктаэдрические слюды				
XLVI	$K_{0,87}Na_{0,07}Ca_{0,02}Ba_{0,01}$	2,970	3,237	0,267	3,25
LIV	$K_{0,07}Na_{0,20}Ba_{0,28}(NH_4^+)_{0,1}$	2,954	3,233	0,279	3,104
XLIII	$K_{0,65}Na_{0,03}$	2,897	3,307	0,410	3,400
XL	$K_{0,86}Na_{0,10}$	2,855	3,362	0,507	3,27
XLIV	$K_{0,68}Na_{0,09}$	2,859	3,356	0,497	3,413
XLII	$K_{0,90}Na_{0,06}Ca_{0,01}Ba_{0,01}$	2,868	3,390	0,522	3,37
XLI	$K_{1,0}$	2,791	3,362	0,571	–
XXXIX	$K_{0,66}Na_{0,34}$	2,793	3,390	0,568	–
LI	$K_{0,16}Na_{0,71}Ca_{0,03}$	2,63	3,34	0,71	3,00
L	$K_{0,15}Na_{0,85}$	2,641	3,371	0,730	3,08
XLIX	$Na_{0,916}K_{0,042}Ca_{0,018}$	2,624	3,370	0,746	3,053
XLVIII	$Na_{0,91}$	2,56	3,44	0,88	3,05
LII	$K_{0,09}Na_{0,190}Ca_{0,812}$	2,455	3,428	0,973	2,868
LIII	$Ca_{0,725}Na_{0,21}$	3,437	2,454	0,983	2,874
	Литиевые слюды				
LIX	$K_{1,0}$	3,068	3,117	0,049	–
LXIX	$K_{1,0}$	3,000	3,132	0,132	–
LXV	$K_{1,01}Rb_{0,03}Na_{0,01}$	3,03	3,18	0,15	3,32
LVII	$Ba_{0,97}$	2,975	3,192	0,217	3,17
LXI	$K_{0,87}Na_{0,12}Rb_{0,06}Ca_{0,02}$	2,980	3,220	0,240	–
LXXIV	$K_{0,90}Ca_{0,02}Rb_{0,03}Na_{0,05}$	3,003	3,257	0,254	3,325
LXXI	$K_{0,90}Na_{0,05}$	2,990	3,251	0,261	3,333
LXVI	$K_{0,9}Na_{0,08}Rb_{0,04}Cs_{0,033}$	2,962	3,225	0,263	–
LXVII	$K_{0,78}Na_{0,04}Rb_{0,06}Cs_{0,02}Ca_{0,01}$	2,964	3,237	0,273	3,365
LVIII	$K_{0,95}$	2,995	3,278	0,283	3,341
LXII	$K_{0,88}Na_{0,06}Ca_{0,01}Rb_{0,05}$	2,976	3,261	0,285	–
LXIII	$K_{0,79}Rb_{0,07}Cs_{0,03}Na_{0,03}Ca_{0,01}$	2,961	3,251	0,290	3,387
XLIV	$K_{0,79}Rb_{0,07}Cs_{0,03}Na_{0,03}Ca_{0,01}$	2,952	3,283	0,331	3,420
LXVIII	$K_{0,85}Na_{0,11}Rb_{0,05}$	2,926	3,265	0,36	–
LX	$K_{1,0}$	2,861	3,494	0,633	–
LXXIII	$Ca_{0,946}Na_{0,024}K_{0,001}$	2,432	3,437	1,005	2,910
LXX	$Na_{0,92}K_{0,02}Ca_{0,06}$	2,48	–	–	3,06
LXXII	$Ca_{0,97}K_{0,02}Na_{0,02}$	2,46	–	–	2,94

Примечание. Условные обозначения: $M-O_{бл}$ – расстояние межслоевой катион–ближайший кислород; $M-O_{д}$ – расстояние межслоевой катион–дальний кислород; $\Delta = (M-O_{д}) - (M-O_{бл})$; η – толщина межслоевого промежутка.

$= (M–O_д) – (M–O_{бл})$ линейно связана с углом разворота α и выражается формулой $\Delta = 0{,}047\alpha$ [99].

Расстояния M–O меняются в довольно широких пределах и определяются в первую очередь размером межслоевого катиона (см. табл. 8). Для ионов Ca^{2+} и Na^+ расстояния $M–O_{бл}$ значительно меньше, чем для K^+ и Ba^{2+}. Но и при одном типе межслоевого катиона расстояние M–O может изменяться. Так, у калиевых слюд расстояния K–O не остаются постоянными, а изменяются в зависимости от состава, а следовательно, и от размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток. Как правило, $K–O_{бл}$ в структурах диоктаэдрических слюд меньше, чем в триоктаэдрических, что связано с бо́льшими значениями угла α в диоктаэдрических слюдах.

Толщина межслоевого промежутка η. При идеальной 12-кратной координации K толщина межслоевого промежутка η должна быть примерно равной 2,5–2,8 Å [22, 102, 103]. Поскольку при искажении базальной тетраэдрической поверхности размер петли, предназначенной для межслоевого катиона, уменьшается, то слои могут раздвигаться, и базальные кислородные поверхности смежных тетраэдрических сеток не касаются друг друга, при этом значение η изменяется от 2,87 Å (маргарит) до 3,46 Å (тетраферрифлогопит) (см. табл. 8).

В триоктаэдрических слюдах, где размеры тетраэдрической и октаэдрической сеток ближе друг к другу и разворот тетраэдрической сетки меньше, смежные слои должны быть сближены и толщина межслоевого промежутка должна быть близка к идеальному расстоянию O–O. Однако, как видно из табл. 8, для большинства изученных триоктаэдрических слюд с калием в качестве межслоевого катиона толщина межслоевого промежутка значительно превышает эту величину и достигает 3,46 Å в структуре тетраферрифлогопита. Разделение слоев в триоктаэдрических слюдах объясняется [90] взаимодействием межслоевых катионов с группами OH, которые ориентированы вдоль оси c^*.

В хлоритах избыточный отрицательный заряд слоя 2 : 1 варьирует от 0 до 1 и компенсируется положительным зарядом межслоевой октаэдрической сетки, образующимся при изоморфном вхождении более высокозарядных катионов или при частичном заполнении вакантных диоктаэдрических позиций. Компенсация зарядов происходит за счет образования водородных связей между базальными атомами кислорода тетраэдрических сеток слоя 2 : 1 и OH-группами межслоя, а также за счет непосредственного взаимодействия базальных атомов кислорода с катионами межслоя. Существование водородных связей обусловлено тем, что OH-группы межслоевой октаэдрической сетки попарно сближены с базальными кислородами соседних слоев (рис. 19). Направление вращения оснований тетраэдров слоя 2 : 1 и крышек октаэдров межслоевого промежутка (рис. 20), а также стремление базальных атомов кислорода тетраэдрической сетки приблизиться к источнику положительного заряда, расположенному в межслое, дополнительно способствует сближению пар $O_б$ ($O_б$ – базальный кислород) и OH.

Длины связей между парами сблизившихся атомов $O_б$ и OH-группами в диоктаэдрических хлоритах составляют 2,68–2,81 Å [32, 74], что примерно на 0,2 Å меньше соответствующих длин связей в триоктаэдри-

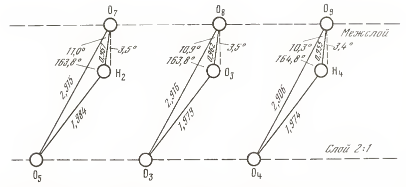


РИС. 19. Положение водородной связи между тетраэдрической сеткой слоя 2 : 1 и октаэдрической сеткой межслоевого промежутка в хлоритах [30]

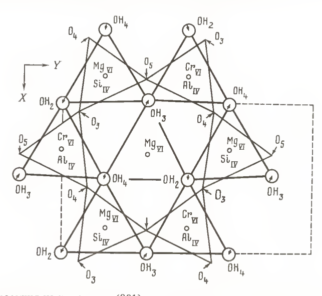


РИС. 20. Проекция на плоскость (001) крышек октаэдров межслоя и примыкающих к ним оснований тетраэдров слоя 2 : 1 в структуре кеммерерита *Ia*-4 [31]

Стрелки показывают короткие межслоевые контакты O. . . O–H в структуре. Здесь и на рис. 23 октаэдры и тетраэдры обозначены преобладающими в данной позиции катионами

ческих хлоритах, 2,87–2,94 Å [30, 31, 55]. В результате этого высота межслоевого промежутка η в диоктаэдрических хлоритах (7,55–7,56 Å) незначительно меньше, чем в триоктаэдрических хлоритах (7,60–7,66 Å) (табл. 9).

В межслоевом промежутке хлоритов отмечается гофрировка анионной поверхности, образованной атомами кислорода, принадлежащими OH-группам неподеленных ребер октаэдров. Механизм гофрировки определяется прежде всего характером наложения межслоевой октаэдрической сетки на исходный слой 2 : 1, т.е. структурой хлоритового пакета. Так, в хлоритах со структурой пакетов II*b* (Cr-клинохлоров II*b*-4 [55], пеннина II*b*-4

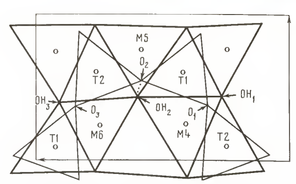


РИС. 21. Взаимное расположение оснований тетраэдров слоя 2:1 и примыкающих к ним крышек октаэдров межслоя в структуре ди-триоктаэдрического хлорита [74]
Стрелками показано смещеиие базальиых атомов кислорода тетраэдрической сетки и гидроксильиых групп межслоя, точками – водородная связь между когереитио смещениыми $O_б$ и ОН

[30]) и ди-триоктаэдрического хлорита II-I [74] наблюдается такое смещение ОН-групп и соответствующих атомов $O_б$, которое приводит как бы к образованию "когерентно гофрированных" поверхностей смежных межслоевого и слоев 2 : 1, при которых "выступы" одной поверхности располагаются над "впадинами" другой и наоборот. В этих структурах компенсация отрицательного заряда на поверхности базальных кислородов тетраэдрических сеток происходит как при непосредственном взаимодействии между базальными кислородами и катионами слоя 2 : 1 и межслоя, так и за счет образования водородных связей между каждой парой сближенных атомов $O_б$ и ОН-групп [74].

Смещение гидроксильных групп при упорядоченном распределении катионов внутри межслоя и разворот оснований тетраэдров способствуют образованию двух водородных связей (рис. 21). Полная компенсация избыточного отрицательного заряда происходит при образовании третьей водородной связи между когерентно смещенными атомами $O_б$ и ОН-группами.

Направление смещения гидроксильной группы различно в триоктаэдрических и ди-триоктаэдрических разновидностях хлоритов. В триоктаэдрических структурах Сг-клинохлоров [55] и пеннине [30] смещение тетраэдрических сеток смежных слоев, связанное с упорядочением катионов в межслое, приводит к образованию короткой водородной связи между базальным атомом кислорода и ОН-группой, расположенными по направлению сдвига слоев. Гидроксильная группа смещена в сторону высокозарядного катиона межслоя, а связанный с ней водородной связью атом $O_б$ смещен вслед за ней в сторону межслоевого промежутка. В ди-триоктаэдрическом хлорите, как и в других структурах с диоктаэдрическим заполнением слоя 2 : 1, наблюдается значительная гофрировка поверхности базальных атомов кислорода тетраэдрической сетки со смещением одного из них в сторону вакантного *транс*-октаэдра. Для образования короткой водородной связи соответствующая гидроксильная группа смещается в этом же направлении.

ТАБЛИЦА 9

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОСТАВ БРУСИТОВОГО СЛОЯ В ХЛОРИТАХ

А. СОСТАВ БРУСИТОВОГО СЛОЯ В ХЛОРИТАХ

Соединение	Состав октаэдра M4	Состав октаэдра M5	Состав октаэдра M6
I. Структура с иеупорядочеииым расположеиием октаэдрических катиоиов			
XXXVI	$Mg_{0,16}Al_{0,37}Fe^{2+}_{0,47}$	Состав как в M4	Состав как в M4
II. Структуры с упорядочеииым расположеиием октаэдрических катиоиов			
Триоктаэдрические хлориты			
XXXV	$Mg_{1,0}$	Состав как в M4	$Al_{0,2}Cr_{0,7}Mg_{0,1}$
XXXIII	$Mg_{0,99}Al_{0,01}$	”	$Al_{0,67}Cr_{0,23}Fe^{3+}_{0,04}Fe^{2+}_{0,04}Ni_{0,02}$
XXXIV	$Mg_{0,98}Al_{0,02}$	”	$Al_{0,62}Cr_{0,25}Fe^{3+}_{0,06}Fe^{2+}_{0,06}$
XXXII	$Mg_{0,875}Al_{0,125}$	”	$Mg_{0,75}Al_{0,25}$
XXXVII	$Al_{0,75}Fe^{3+}_{0,25}$	$Mg_{0,75}$	$Al_{0,75}Fe^{3+}_{0,25}$
Диоктаэдрические хлориты			
LV	$Al_{1,0}$	Состав как в M4	$Al_{0,1}Fe^{3+}_{0,04}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,08}Li_{0,26}$
LVI	$Mg_{0,84}Al_{0,16}$	”	$Al_{0,73}Mg_{0,27}$

Б. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, Å

Соединение	M4-октаэдр			M5-октаэдр			M6-октаэдр			h_o	η
	d_o	$l_o^н$	$l_o^п$	d_o	$l_o^н$	$l_o^п$	d_o	$l_o^н$	$l_o^п$		
I. Структура с иеупорядочеииым расположеиием октаэдрических катиоиов											
XXXVI	2,050	3,112	2,657	Зиачеиия как в M4			2,050	3,112	2,657	1,975	7,480
II. Структуры с упорядочеииым расположеиием октаэдрических катиоиов											
Триоктаэдрические хлориты											
XXXV	2,068	3,121	2,712	Зиачеиия как в M4			2,011	3,009	2,668	2,024	7,659
XXXIII	2,069	3,148	2,686	”			1,963	2,936	2,605	1,976	7,595
XXXIV	2,075	3,156	2,695	”			1,960	2,927	2,607	1,986	7,600
XXXII	2,045	3,091	2,677	”			2,023	3,047	2,660	1,995	7,642
XXXVII	2,10	3,24	2,67	1,87	2,79	2,49	2,12	3,28	2,68	–	7,490
Диоктаэдрические хлориты											
LV	1,90	2,79	2,58	1,935	2,86	2,79	2,18	3,36	2,61	2,01	7,55
LVI	2,075	3,09	2,78	Зиачения как в M4			1,98	2,89	2,70	2,12	7,56

Примечание. Условные обозначения такие же, как в табл. 4 и 5.

В исследованных структурах хлоритов со структурой пакетов Ia избыточный отрицательный заряд слоя 2 : 1 компенсируется в основном за счет образования двух сравнительно сильных водородных связей, а третья связь ослаблена, что приводит к иному механизму гофрировки анионной поверхности межслоевого промежутка. Одна из OH-групп межслоя смещена в сторону октаэдра, имеющего избыточный положительный заряд, а соответствующий базальный атом O либо сдвинут в сторону вакантного

октаэдра слоя 2 : 1 (диоктаэдрический хлорит Ia-2 [32]), либо не смещен с поверхности базальных кислородов тетраэдрической сетки (кеммерерит Ia-4 [31]). В результате два из трех независимых расстояний O . . . O–H короче третьего (2,68; 2,78; 3,11 Å в диоктаэдрическом хлорите и 2,871; 2,886; 2,941 Å в кеммерерите).

Ориентация гидроксила в межслое определена только в структурах триоктаэдрических хлоритов – пеннина IIb-4 [30] и двух клинохлоров IIb-4 [55]. Определение кристаллической структуры пеннина методом нейтронной дифракции [30] показало, что три независимых связи O–H (расстояния O–H от 0,955 до 0,962 Å) отклонены на 3,4–3,5° от нормали к октаэдрической сетке межслоя в направлении связанных с ними водородной связью атомов базальных кислородов тетраэдрической сетки (см. рис. 19). Если бы OH-группы не участвовали в образовании водородных связей, то они должны были бы быть перпендикулярны к октаэдрической сетке, как это наблюдалось в структуре брусита [55]. В структурах Cr-клинохлоров найдены близкие значения длин связей O–H (от 0,854 до 0,984 Å) [55].

Характерной особенностью октаэдрической сетки межслоевого промежутка хлоритов является упорядоченное распределение катионов по двум независимым октаэдрическим позициям (см. табл. 9). Индивидуальные октаэдры сжаты и искажены в различной степени.

В целом искажения октаэдрической сетки межслоевого промежутка имеют такой же характер, как искажения октаэдрической сетки слоя 2 : 1 (сжатые октаэдры, сокращенные поделенные ребра, развернутые относительно друг друга крышки октаэдров). Вместе с тем в характере искажений октаэдров межслоевого промежутка и слоя 2 : 1 имеются некоторые различия. Кроме рассмотренной выше гофрировки поверхности, образованной атомами кислорода гидроксильных групп, следует отметить уменьшение высоты октаэдров межслоевого промежутка по сравнению с высотой октаэдров слоя 2 : 1 (см. табл. 4, 5 и 9), что связано с упорядоченным распределением октаэдрических катионов межслоя.

Средние межатомные расстояния октаэдрический катион–гидроксильный кислород в триоктаэдрических сетках, заселенных преимущественно ионами Mg^{2+}, составляют 2,07 Å, а в заселенных ионами Al^{3+} октаэдрах диоктаэдрических сеток – 1,90 Å (см. табл. 9). Эти величины близки к соответствующим расстояниям в октаэдрах слоя 2 : 1 рассматриваемых групп слоистых силикатов.

3.4. Упорядоченность в структурах слоистых силикатов 2:1

Понятие упорядоченности в слоистых структурах может относиться к взаимному наложению слоев и сеток одного состава, допускающему их горизонтальное смещение относительно друг друга, к взаимному наложению слоев и сеток разного состава и к расположению катионов разных сортов внутри сеток при изоморфных замещениях [104].

Полностью неупорядоченное наложение слоев и сеток приводит к неупорядоченным структурам политипной модификации 1M*d*. Ближний или локальный порядок в положении катионов может иметь место в не-

больших доменах протяженностью в несколько элементарных ячеек, которые при исследовании дают диффузное рассеяние между брэгговскими отражениями в обратном пространстве.

Ниже будут рассмотрены упорядоченные по наложению слоев и расположению катионов разных сортов внутри сеток структуры, исследованные дифракционными методами, позволяющими судить о дальнем порядке в усредненной структуре. При изоморфных замещениях с неупорядоченным расположением катионов в определенной позиции может статистически размещаться часть катионов сорта А и часть сорта В. Частичное или полное упорядочение катионов одного сорта в некоторой позиции при отличии их в размерах или рассеивающих способностях будет приводить к понижению симметрии неупорядоченной структуры. Однако установить такое понижение симметрии бывает нелегко, чаще всего оно выявляется при сравнении результатов уточнения структуры в разных группах симметрии одного дифракционного класса.

Для большинства изученных структур слоистых силикатов 2 : 1 с изоморфными замещениями при использовании стандартных способов расчета не выявлено упорядоченного расположения атомов. Однако упорядоченные структуры являются более стабильными, обладают более низкой энергией по сравнению с неупорядоченными, и изучению этого вопроса в последнее время уделяется большое внимание.

Рассмотрим возможности упорядоченного распределения катионов в октаэдрических и тетраэдрических сетках слоя 2:1 и в октаэдрах межслоевой сетки.

Упорядоченное распределение октаэдрических катионов слоя 2:1 наиболее наглядно проявляется в диоктаэдрических сетках, где два занятых *цис*-октаэдра чередуются с одним пустым *транс*-октаэдром и эти октаэдры различаются по величине. В пространственной группе $C2/c$ оба *цис*-октаэдра кристаллографически эквивалентны, так что различить их в этой пространственной группе невозможно.

В рассматриваемой группе минералов упорядоченное распределение октаэдрических катионов слоя 2:1 установлено главным образом в структурах слюд. Единственным исключением является структура прохлорита II*b*-2 [56, 57], где отмечается упорядоченное распределение ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} по трем неэквивалентным октаэдрам.

Во всех структурах 3Т-слюд с пространственной группой $P3_112$, где все октаэдры неэквивалентны, экспериментально установлено упорядоченное распределение катионов по октаэдрическим позициям. Одна из *цис*-позиций преимущественно занята ионами Al^{3+}, другая может быть заполнена кроме ионов Al^{3+} другими октаэдрическими катионами или оставаться частично незаполненной, *транс*-позиция может быть либо вакантна (мусковит-3Т), либо занята низкозарядными катионами (лепидолит-3Т, протолитионит-3Т), либо частично занята ионами Al^{3+} (парагонит-3Т). Картина упорядоченности с вакантным *транс*-октаэдром и одним *цис*-октаэдром, полностью занятым ионом Al^{3+}, также наблюдается в структуре диоктаэдрической слюды-1М, уточненной в группе $C2$ [63]; аналогичная упорядоченность установлена для маргарита-2M_1 [70, 71], где оба *цис*-октаэдра заняты преимущественно ионами Al^{3+}.

В упорядоченных ди-триоктаэдрических структурах *транс*-октаэдр частично занят одно- или двухвалентными катионами, а Al^{3+} (или другие трехвалентные катионы) занимает либо преимущественно одну из *цис*-позиций (Li,Fe-фенгит [66]), либо располагается равномерно по обеим *цис*-позициям (маргарит [72], черныхит [73]).

Больше всего структур с упорядоченным размещением октаэдрических катионов обнаружено для литиевых слюд. Общим для них является то, что ион Li^+ располагается преимущественно в *транс*-позиции, туда же попадают двухвалентные катионы и вакансии. Ион алюминия либо полностью занимает обе *цис*-позиции (эфесит [85], Li, Be-слюда [87], битиит [85]), либо полностью одну из *цис*-позиций, а вторая *цис*-позиция имеет характер заполнения близкий к *транс*-позиции (лепидолит-1M [80, 81], циннвальдит [86]). Уточнение нескольких структур в пространственных группах $C2/c$ и $C2/m$ (лепидолиты-$2M_2$ [78, 79, 80], -$2M_1$ [82], -1M [80], фторполилитионит-1M [84]) привело к одинаковым составам *цис*-октаэдров, заселенных ионами Al^{3+} и Li^+.

Для небольшого числа триоктаэдрических слюд установлена упорядоченность между *транс*- и *цис*-позициями. В Ge-слюдах [51, 52] вакансии располагаются во всех трех позициях, но преимущественно в *транс*-позиции, в оксибиотитах [45] ион Al^{3+} вместе с Mg^{2+} занимает *транс*-позицию, а в *цис*-позициях наряду с ионом Mg^{2+} помещаются ионы Fe^{3+} и Ti^{4+}. Такая же весьма незначительная упорядоченность установлена для Li,Ge-слюды [52] и тайниолита [77].

Для фтористых циннвальдитов и лепидолитов упорядоченное расположение катионов Al^{3+} в одной из *цис*-позиций объясняется [86] тем, что два атома F могут расположиться ближе вдоль поделенного ребра между двумя *цис*-октаэдрами, образуя координацию вокруг меньшего катиона, чем это возможно вдоль любого ребра, включающего атомы кислорода, в *транс*-октаэдре.

При упорядочении октаэдрических катионов выявляется общая тенденция: *транс*-позиция M1 занимается катионами большего размера или меньшего заряда или вакансиями [89]. Она нарушается в случае упорядоченности, описанной в структуре ксантофиллита-1M [23], где установлено упорядоченное распределение ионов Mg^{2+} в *цис*-позициях M2 и M3, а ионов Al^{3+} в *транс*-позиции M1 (Бейли [89] указывает на возможность другого распределения октаэдрических катионов по позициям).

На возможность упорядоченного распределения катионов Si^{4+} и Al^{3+} в тетраэдрических позициях впервые указал Радослович [105] при уточнении структуры мусковита-$2M_1$. Позднее структура этой слюды неоднократно переуточнялась, были получены различные результаты (по последним данным [61, 70, 106] дальняя упорядоченность катионов кремния и алюминия в тетраэдрической сетке не наблюдается).

Структуры с упорядоченным расположением тетраэдрических катионов (см. табл. 7) имеют также полностью или частично упорядоченное расположение катионов и вакансий в октаэдрической сетке. Наиболее высокая степень упорядоченности катионов Si^{4+} и Al^{3+} обнаружена в диоктаэдрической слюде – маргарите-$2M_1$ [70, 71], уточненной в пространственной группе *Cc*. В этой группе имеется четыре неэквивалентные тетраэдрические

позиции. В пределах одной сетки ион алюминия занимает в структуре маргарита-$2M_1$ [70, 71] преимущественно позицию T1 (0,853 Al), в пределах второй сетки – позицию T22 (0,785 Al). Кроме того, авторы считают, что имеется существенное различие в содержании ионов Al^{3+} для этих двух тетраэдрических сеток слоя 2:1 (1,006 и 0,877 Al), и оно подтверждается структурными характеристиками сеток. Тетраэдры нижней тетраэдрической сетки связаны с тетраэдрами верхней сетки не центром инверсии, как в группе $C2/c$, а псевдоосью второго порядка, проходящей горизонтально через катионы октаэдрической сетки и не выдерживающейся для всей структуры в целом (рис. 22).

Аналогичная картина упорядоченности наблюдалась в структурах хрупкой литиевой слюды битиите-$2M_1$, Li,Be-слюде-$2M_1$ [85, 87] и маргарите-$2M_1$ [72], однако с симметричным распределением тетраэдрических катионов в верхней и нижней сетках слоя 2:1 структуры. Высокая степень упорядоченности ионов Al^{3+}, занимающих преимущественно одну из тетраэдрических позиций, была установлена в структурах эфесита-1M [85], парагонита-3T [69], мусковита-3T [102], гюмбелита-$2M_2$ [64], Li,Fe-фенгита-1M [66], диоктаэдрических хлоритов [32, 74]; частичная Si,Al-упорядоченность – в структурах фенгита-$2M_1$ [60], диоктаэдрической слюды-1M, где вхождение ионов Al^{3+} в одну из тетраэдрических позиций установлено [63] не вполне надежно.

В противоположность диоктаэдрическим, для большинства триоктаэдрических структур Si,Al-упорядоченность в тетраэдрических сетках пока не установлена. В пространственной группе $C2/m$ в слюдах все тетраэдры эквивалентны, однако попытка уточнения в группах Cm, Cc и $C2$ показывает или невысокую степень упорядоченности (как в оксибиотите-$2M_1$ [45]), или ее отсутствие. Упорядоченное распределение атомов железа в T2-позиции анандита приводит к понижению симметрии от $Ccmm$ до $Pnmn$. Однако для триоктаэдрических хлоритов, кеммерерита Ia-4 и прохлорита IIb-2, установлено преимущественное заселение катионов Si^{4+} в тетраэдрической позиции T1.

В литиевых слюдах лепидолите-3T [83] и протолитионите-3T [88] установлено упорядоченное расположение катионов Al^{3+} в позиции T2. В циннвальдите-1M [86], лепидолите-1M [81] и -$2M_2$ [78] установлено незначительное предпочтение расположения катионов Al^{3+} в одной из тетраэдрических позиций. Упорядоченное расположение катионов Al^{3+} в циннвальдите-1M связывают [86] с ненасыщенностью валентности апикальных кислородов Al-тетраэдров и соответствующим упорядочением трехвалентных катионов Al^{3+} в M2-позициях октаэдрической сетки.

Как отмечает Бейли [89], надежно установленное тетраэдрическое упорядочение свойственно небольшому числу структур, характеризующихся соотношением атомов Si:Al в тетраэдрах примерно 1 : 1, структурам с фенгитовым составом и 3T-структурам. К вопросам упорядочения в тетраэдрической сетке нужно подходить осторожно, так как они решаются в основном на основании изменения длины связи тетраэдрический катион–кислород, которое может быть связано с изменением величины валентных усилий.

Для структур хлоритов характерно упорядоченное распределение октаэдрических катионов между двумя октаэдрическими сетками (слоя 2:1 и

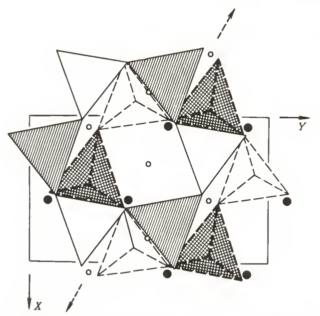


РИС. 22. Картина упорядоченности в тетраэдрических сетках слоя 2:1 структуры маргарита-$2M_1$ в пространственной группе *Cc* [70]

межслоя) и внутри межслоевой сетки. Избыток отрицательного заряда в хлоритах, обусловленный замещением иона Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических сетках слоя 2:1, компенсируется за счет положительного заряда межслоевой октаэдрической сетки, что должно приводить к упорядоченному распределению октаэдрических катионов между октаэдрическими сетками слоя 2:1 и межслоя. Действительно, такая упорядоченность октаэдрических катионов установлена во всех структурно изученных хлоритах. В триоктаэдрических хлоритах необходимый положительный заряд межслоя обеспечивается предпочтительным вхождением катионов большой валентности (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}) в межслоевую октаэдрическую сетку, а в ди- и ди-триоктаэдрических структурах – за счет частичного или полного заселения вакантной позиции этой октаэдрической сетки при сохранении диоктаэдрического характера заселенности октаэдрической сетки слоя 2:1 (см. табл. 4, 5, 9).

Кроме того, во всех изученных структурах хлоритов, за исключением рипидолита [26], установлено упорядоченное или частично упорядоченное распределение катионов внутри межслоевой октаэдрической сетки. Отметим, что исследованный рипидолит I*b*-2*n* + 1 [26] имеет полуупорядоченную последовательность в наложении пакетов, поэтому полученные структурные данные не позволяют определить упорядоченность в пределах тетраэдрической и октаэдрической сеток.

Характерной особенностью межслоевой октаэдрической сетки триоктаэдрических и ди-триоктаэдрических хлоритов (см. табл. 9) является упорядоченное распределение катионов, при котором один из октаэдров, распо-

ложенный в центре инверсии (на псевдоплоскости симметрии), заселен преимущественно трехвалентными катионами Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, а два других эквивалентных октаэдра имеют одинаковый состав и заполнены в основном катионами Mg^{2+}. В структуре прохлорита с пространственной группой $C2$ [56, 57] из трех независимых октаэдрических позиций две полностью заняты трехвалентными катионами, а одна – катионами Mg^{2+}. В диоктаэдрическом хлорите [32] межслоевой октаэдр, расположенный на псевдоплоскости симметрии, частично заселен катионами Li^{+}, Al^{3+} и др., а остальные два октаэдра полностью заняты катионами Al^{3+} (см. табл. 9).

В заключение следует отметить, что упорядоченность надежно установлена лишь для небольшого числа структур. Это не позволяет пока достаточно полно выявить генетические и кристаллохимические факторы, которые обусловливают явление упорядоченности. Однако по этому поводу высказываются несколько предположений, основанных на кристаллохимическом подходе.

1. Наличие локального баланса зарядов. Наиболее наглядно это условие проявляется в структурах хлоритов [31, 32] и Mg-вермикулита [33] со структурой пакетов I*a*, характеризующихся расположением межслоевых октаэдрических позиций точно между тетраэдрическими позициями смежных слоев 2:1. В структуре коммерерита политипной модификации I*a*-4 [31] все катионы Cr^{3+} концентрируются в одном из октаэдров межслоя, который расположен точно между Al-содержащими тетраэдрами примыкающих сверху и снизу тетраэдрических сеток (см. рис. 20). Две другие октаэдрические позиции, заселенные преимущественно катионами Mg^{2+}, располагаются между Si-тетраэдрами и центром дитригональной петли. Таким образом источник положительного заряда непосредственно соседствует с источником отрицательного заряда. В диоктаэдрическом донбассите I*a*-2 [32] локальный баланс заряда реализуется лишь за счет того, что избыток положительного заряда, сосредоточенный в центрах частично заселенного октаэдра межслоя, расположен точно над источником отрицательного заряда, т.е. над Al-содержащими тетраэдрами смежных слоев. В изученных структурах хлоритов политипной модификации II*b*-4 упорядоченное распределение трехвалентных катионов в одной из октаэдрических позиций межслоя обеспечивает локальный баланс зарядов, приводящий к перераспределению длин водородных связей и смещению смежных тетраэдрических сеток относительно друг друга (рис. 23).

2. Стремление избежать локальной разбалансированности зарядов [89], когда атомы кислорода с ненасыщенной валентностью в тетраэдрах стремятся расположиться в октаэдрическом слое как можно дальше друг от друга (по диагонали октаэдра).

3. Эффекты дальнего порядка, отмеченные для всех 3T-слюд, Li, Fe-фенгита [66] и двухпакетного Al, Mg-ди-триоктаэдрического хлорита [74]. Для этих структур характерно такое упорядоченное распределение тетраэдрических и октаэдрических катионов, что при наложении трехэтажных слоев октаэдрические полиэдры некоторого исходного слоя с более высоким положительным зарядом проецируются в центры дитригональных петель верхней тетраэдрической сетки верхнего слоя и нижней тетраэдрической сетки нижнего слоя (рис. 24), а более высокозаряженные тетраэдры сеток проецируются в центры менее заряженных (вакантных в

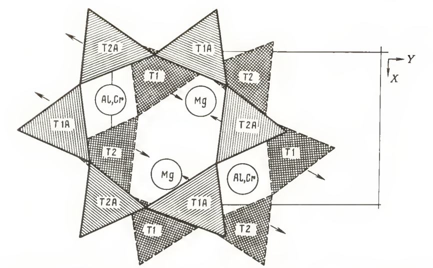


РИС. 23. Проекция на плоскость *xy* катионов межслоя и смежных тетраэдрических сеток Cr-клинохлора IIb-4 [55].

Стрелками показано смещение тетраэдрических сеток, являющееся результатом локального баланса зарядов, приводящего к перераспределению длин водородных связей при упорядоченном расположении межслоевых катионов

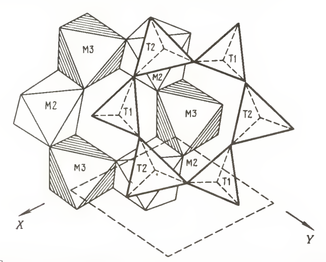


РИС. 24. Схема, иллюстрирующая влияние дальнего порядка при наложении слоев на примере мусковита-3Т.

Более высокозарядные октаэдрические полиэдры М3 исходного слоя проецируются в центры дитригональных петель верхней тетраэдрической сетки следующего слоя, а Si-тетраэдры Т1 этих сеток проецируются в центры вакантных октаэдров исходного слоя

диоктаэдрических структурах) октаэдрических полиэдров исходного слоя. Этим обеспечивается бо́льшая стабильность структур, так как такой способ взаимного расположения катионов обеспечивает их меньшее электростатическое отталкивание.

Заключение

Таким образом, проведенные к настоящему времени структурные исследования слоистых силикатов 2:1 позволяют надежно выявить особенности строения отдельных элементов структуры (координационных полиэдров, сеток, слоев, пакетов), изучить особенности упорядоченного распределения тетраэдрических и октаэдрических катионов, определить ориентацию гидроксильных групп как в октаэдрической сетке слоя 2:1, так и в межслоевом промежутке и выявить их роль при формировании слоистых силикатов 2:1.

На данных о детальном строении изученных структур базируются спектроскопические методы, методы профильного анализа и структурного моделирования, которые широко используются при исследовании группы слоистых 2:1 тонкодисперсных соединений, непригодных для достаточно полного прецизионного определения структур.

Несмотря на большое число проведенных структурных исследований, сложившуюся картину нельзя считать полной. Недостаточно изучена группа хлоритов как в отношении разнообразия составов, так и в отношении политипных модификаций. Среди проведенных структурных работ часть выполнена недостаточно корректно. Во многих, особенно ранних работах, даже при исследовании монокристаллов хорошего качества (чтобы найти подходящий объект, иногда предварительно исследовалось до сотни монокристаллов) не извлекалась вся доступная структурная информация: не уделялось достаточно внимания вопросам упорядоченного распределения катионов Si^{4+} и Al^{3+} в разных тетраэдрических сетках (это может быть решено только при уточнении структуры в разных подгруппах группы симметрии), выявлению позиций атомов водорода и характеру водородных связей.

Ленинградский государственный университет им. А.А. Жданова

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bailey S.W.* // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 1/2. P. 1–7.
2. *Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А.* Трансформационные преобразования слоистых силикатов. Л.: Недра, 1983. 152 с.
3. *Дриц В.А.* // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975. С. 35–51.
4. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.
5. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification / Ed. G.W. Brindly, G. Brown. L.: Miner. Soc., 1980. 495 p.
6. *Рождественская И.В., Семенова Т.Ф., Франк-Каменецкий В.А.* // Минерал. журн. 1979. Т. 1, № 2. С. 41–59.
7. *Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А.* // Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л.: Наука, 1976. С. 3–18.
8. *Pauling L.* // Proc. Nat. Acad. Sci. US. 1930. Vol. 16. P. 123–129.
9. *Bragg W.L., West C.* // Proc. Roy. Soc. A. 1937. Vol. 114. P. 371–377.

10. *Белов Н.В.* // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1949. № 3. С. 29–40.
11. *Белов Н.В.* // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1950. № 4. С. 21–27.
12. *Giese R.F.* // Clays and Clay Miner. 1975. Vol. 23, N 3. P. 165–166.
13. Некоторые вопросы минералого-кристаллографической номенклатуры // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1977. Ч. 56, № 6. С. 731–735.
14. *Smith J.V., Yoder H.S.* // Miner. Mag. 1956. Vol. 31, N 234. P. 209–235.
15. *Ross M., Takeda H., Wones D.R.* // Science. 1966. Vol. 151, N 3707. P. 191–193.
16. *Звягин Б.Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 357 с.
17. *Звягин Б.Б.* // Кристаллография. 1961. Т. 6, № 5. С. 17–23.
18. *Ramsdell L.S.* // Amer. Miner. 1947. Vol. 32, N 1/2. P. 64–82.
19. *Звягин Б.Б., Мищенко К.С., Соболева С.В.* // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 4. С. 511–515.
20. *Sadanaga R., Takeda H.* // J. Miner. Soc. Jap. 1969. Vol. 9, N 3. P. 177–184.
21. *Radoslovich E.W.* // Nature. 1959. Vol. 183, N 4656. P. 253.
22. *Radoslovich E.W.* // Ibid. 1961. Vol. 191, N 4783. P. 67–68.
23. *Takeuchi Y.* // Clays and Clay Miner. 1966. Vol. 25, N 1. P. 1–25.
24. *Steinfink H.* // Amer. Miner. 1962. Vol. 47, N 7/8. P. 886–890.
25. *Brown B.E., Bailey S.W.* // Ibid. P. 819–850.
26. *Shirozu H., Bailey S.W.* // Ibid. 1965. Vol. 50, N 7/8. P. 868–885.
27. *Lister J.S., Bailey S.W.* // Ibid. 1967. Vol. 52, N 11/12. P. 1614–1631.
28. *Drits V.A., Karavan Y.V.* // Acta crystallogr. B. 1969. Vol. 25, N 4. P. 632–639.
29. *Звягин Б.Б.* Высоковольтная электронография в исследовании глинистых минералов. М.: Наука, 1979. 224 с.
30. *Joswig W., Fuess H., Rothbauer R.* et al. // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 3/4. P. 349–352.
31. *Brown B.E., Bailey S.W.* // Ibid. 1963. Vol. 48, N 1/2. P. 42–61.
32. *Александрова В.А., Дриц В.А., Соколова Г.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 3. С. 525–532
33. *Shirozu H., Bailey S.W.* // Amer. Miner. 1966. Vol. 51, N 7. P. 1124–1143.
34. *Perdikatsis B., Burzlaff H.* // Ztschr. Kristallogr. 1981. Bd. 156, N 3/4. S. 177–186.
35. *Hazen R.M., Burnham C.W.* // Amer. Miner. 1973. Vol. 58, N 9/10. P. 889–900.
36. *Joswig W.* // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1972. N 1. S. 1–11.
37. *Rayner J.E.* // Miner. Mag. 1974. Vol. 39, N 308. P. 850–856.
38. *Семенова Т.Ф., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А.* // Вопросы изоморфизма и генезис минеральных индикаторов и комплексов. Элиста: Калм. ун-т, 1977. С. 101–109.
39. *McCauley J.W., Newnham R.E., Gibbs G.V.* // Amer. Miner. 1973. Vol. 58, N 3/4. P. 249–254.
40. *Takeda H., Morosin B.* // Acta crystallogr. B. 1975. Vol. 31, N 10. P. 2444–2452.
41. *Toraya H., Iwai S., Marumo F.* et al. // Miner. J. (Sapporo). 1978. Vol. 9, N 4. P. 210–220.
42. *Toraya H., Iwai S., Marumo F.* et al. // Ztschr. Kristallogr. 1976. Bd. 144, N 1/2. S. 42–52.
43. *Tateyama H., Shimoda S., Sudo T.* // Ibid. 1974. Bd. 199, N 3/4. S. 196–206.
44. *Takeda H., Ross M.* // Amer. Miner. 1975. Vol. 60, N 11/12. P. 1030–1040.
45. *Ohta T., Takeda H., Takeuchi Y.* // Ibid. 1982. Vol. 67, N 3/4. P. 298–310.
46. *Дриц В.А., Тепикин В.Е., Александрова В.А.* // Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 111–120.
47. *Семенова Т.Ф., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А.* // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 6. С. 1196–1201.
48. *Семенова Т.Ф., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А.* // Минерал. журн. 1983. Т. 5, № 1. С. 41–49.
49. *Toraya H., Iwai S., Marumo F.* et al. // Miner. J. (Sapporo). 1978. Vol. 9, N 4. P. 221–230.
50. *Toraya H., Marumo F.* // Ibid. 1981. Vol. 10, N 8. P. 396–407.
51. *Toraya H., Marumo F.* // Ibid. 1983. Vol. 11, N 5. P. 222–231.
52. *Toraya H., Iwai S., Marumo F.* et al. // Ztschr. Kristallogr. 1978. Bd. 148, N 1/2. S. 65–81.

53. *Giuseppetti G., Tadini C.* // Tschermaks miner. und petrogr. Mitt. 1972. N 18. S. 169–184.
54. *Kato T., Miura Y., Yoshii M.* et al. // Miner. J. (Sapporo). 1979. Vol. 9, N 7. P. 392–408.
55. *Phillips T.L., Loveless J.K., Bailey S.W.* // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 1/2. P. 112–122.
56. *Steinfink H.* // Acta crystallogr. 1958. Vol. 11, N 3. P. 191–195.
57. *Steinfink H.* // Ibid. 1961. Vol. 14, N 2. P. 198–199.
58. *Lee J.H., Guggenheim S.* // Amer. Miner. 1981. Vol. 66, N 3/4. P. 350–357.
59. *Burnham C.W., Radoslovich E.V.* // Carnegie Inst. Wash. Year Book. 1963. P. 232–236.
60. *Guven N.* // Ibid. 1967. P. 1–25.
61. *Rothbauer R.* // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1971. N 4. S. 143–154.
62. *Guven N., Burnham C.W.* // Carnegie Inst. Wash. Year Book. 1966. P. 290–293.
63. *Сидоренко О.В., Звягин Б.Б., Соболева С.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 3. С. 543–549.
64. *Zhoukhlistov A.P., Zvyagin B.B., Soboleva S.V.* et al. // Clays and Clay Miner. 1973. Vol. 21, N 6. P. 465–470.
65. *Martin-Ramos J.D., Rodriguez G.* // Miner. Mag. 1982. Vol. 46, N 339. P. 270–272.
66. *Жухлистов А.П., Звягин Б.Б., Щурига Т.Н.* // Кристаллография. 1983. Т. 28, № 5. С. 874–879.
67. *Соболева С.В., Сидоренко О.В., Звягин Б.Б.* // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 3. С. 510–514.
68. *Lin C., Bailey S.W.* // Amer. Miner. 1984. Vol. 69, N 2. P. 122–127.
69. *Сидоренко О.В., Звягин Б.Б., Соболева С.В.* // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 5. С. 976–981.
70. *Guggenheim S., Bailey S.W.* // Amer. Miner. 1975. Vol. 60, N 11/12. P. 1023–1029.
71. *Guggenheim S., Bailey S.W.* // Ibid. 1978. Vol. 63, N 1/2. P. 186–187.
72. *Joswig W., Takeuchi Y., Fuess H.* // Ztschr. Kristallogr. 1983. Bd. 165, N 1/4. S. 295–303.
73. *Рождественская И.В.* // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979. С. 66–69.
74. *Александрова В.А., Дриц В.А., Соколова Г.В.* // Кристаллография. 1973. Т. 18, № 1. С. 81–88.
75. *McCauley J.W., Newnham R.E.* // Ztschr. Kristallogr. 1973. Bd. 137, N 5/6. S. 360–367.
76. *Takeda H., Donnay J.D.H.* // Acta crystallogr. 1966. Vol. 20, N 3. P. 638–642.
77. *Toraya H., Iwai S., Marumo F.* et al. // Ztschr. Kristallogr. 1977. Bd. 146, N 1/2. S. 73–83.
78. *Takeda H., Haga N., Sadanaga R.* // Miner. J. (Sapporo). 1971. Vol. 6, N 4. P. 203–215.
79. *Sartori F., Franzini M., Merlino S.* // Acta crystallogr. B. 1973. Vol. 29, N 3. P. 573–578.
80. *Guggenheim S.* // Amer. Miner. 1981. Vol. 66, N 11/12. P. 1221–1232.
81. *Backhaus K.O.* // Cryst. Res. Technol. 1983. Vol. 18, N 10. P. 1253–1260.
82. *Swanson T.H., Bailey S.W.* // Clays and Clay Miner. 1981. Vol. 29, N 2. P. 81–90.
83. *Brown B.E.* // Amer. Miner. 1978. Vol. 63, N 3/4. P. 332–336.
84. *Takeda H., Burnham C.W.* // Miner. J. (Sapporo). 1969. Vol. 6. P. 102–109.
85. *Соколова Г.В., Александрова В.А., Дриц В.А.* и др. // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979. С. 55–66.
86. *Guggenheim S., Bailey S.W.* // Amer. Miner. 1977. Vol. 62, N 11/12. P. 1158–1167.
87. *Lin J., Guggenheim S.* // Ibid. 1983. Vol. 68, N 1/2. P. 130–140.
88. *Павлишин В.И., Семенова Т.Ф., Рождественская И.В.* // Минерал. журн. 1981. Т. 3, № 1. С. 47–60.
89. *Bailey S.W.* // Clays and Clay Miner. 1984. Vol. 32, N 2. P. 81–92.
90. *Дриц В.А.* // Эпигенез и его минеральные индикаторы М.: Наука, 1971. С. 96–100 (Тр. ГИН; Вып. 221).
91. *Donnay G., Donnay J.D.H., Takeda H.* // Acta crystallogr. 1964. Vol. 17, N 11. P. 1374–1378.
92. *Vedder W., McDonald R.S.* // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. P. 1583–1591.
93. *Букин А.С., Дриц В.А.* // Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л.: Наука, 1983. С. 129–134.

94. *Datta P., Giese R.F.* // Ztschr. Kristallogr. 1973. Bd. 137, N 5/6. S. 436–438.
95. *Giese R.F.* // Nature. Phys. Sci. 1973. Vol. 241. P. 151.
96. *Kodama H., Ross G.J., Iijama J.T.* et al. // Amer. Miner. 1974. Vol. 59, N 3/4. P. 491–495.
97. *Ямзин И.И.* // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР. 1954. Вып. 9. С. 251–258.
98. *Brown J.* // Clay Miner. 1965. Vol. 6, N 2. P. 17–23.
99. *McCauley J.W., Newnham R.E.* // Amer. Miner. 1971. Vol. 59, N 9/10. P. 1626–1638.
100. *Дриц В.А., Звягин Б.Б., Соболева С.В.* // Изоморфизм в минералах. М.: Наука. 1975. С. 180–187.
101. *Smith J.V., Bailey S.W.* // Acta crystallogr. 1963 Vol. 16, N 4. P. 801–803.
102. *Radoslovich E.W.* // Amer. Miner. 1962. Vol. 47, N 5/6. P. 617–636.
103. *Radoslovich E.W., Norrish K.* // Ibid. P. 599–616.
104. *Bailey S.W.* // Ibid. 1975. Vol. 60, N 3/4. P. 175–187.
105. *Radoslovich E.W.* // Acta crystallogr. 1960. Vol. 13, N 10. P. 919–932.
106. *Gatineau L.* // Bull. Groupe franç. argiles. 1964. N 9. P. 53–58.

УДК 548.3

УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛИДЕНТАТНО-МОСТИКОВЫМИ σ-ЛИГАНДАМИ

В.Н. Серёжкин

1. Некоторые проблемы кристаллохимической систематики неорганических и координационных соединений

Общеизвестно, что одной из важнейших задач теоретической химии является выяснение взаимосвязи между составом и строением соединений. По данным 1982 г. общее количество структурно изученных соединений уже превысило 50 тысяч [1] и благодаря возросшим возможностям рентгеноструктурного анализа, который дает более 99% всей кристаллоструктурной информации [2], продолжает увеличиваться. Происходящее лавинообразное увеличение объема сведений о структуре соединений различного химического и стехиометрического состава со всей остротой ставит задачу их систематизации. К настоящему времени предложен целый ряд способов классификации совокупности кристаллоструктурных данных на основе различных принципов, в частности: по стехиометрическому составу соединений, по типам химической связи, по характеру упаковки шаровых слоев, по структурным типам и др. В рамках данной работы мы не ставим задачу дать исчерпывающий и всесторонний анализ всех предложенных идей и подходов к кристаллохимической систематике различных классов соединений, а ограничимся только обсуждением некоторых вопросов, имеющих, на наш взгляд, принципиальное значение для кристаллохимии неорганических и координационных соединений на современном этапе ее развития.

Учитывая, что "химия — наука о веществах и их превращениях" [3], и рассматривая кристаллохимию как составную часть стереохимии, отметим, что, по нашему мнению, кристаллохимическая систематика должна являться своеобразным ключом к банкам данных, позволяющим на единой, логически последовательной основе унифицированно описать основные особенности строения веществ и характер кристаллоструктурных изменений, протекающих при тех или иных химических реакциях, а также дающим возможность прогнозировать строение еще не изученных соединений на основе совокупности уже систематизированных сведений. С указанной точки зрения большинство предложенных к настоящему времени подходов к кристаллохимической систематике неорганических и координационных соединений не выдерживает критики, поскольку имеет преимущественно архивный характер, при котором в качестве таксонов, определяющих положение конкретного соединения на той или иной "полке архива", используется весьма ограниченная часть кристаллоструктурной информации, например размерность комплексных группировок, способ сочленения определенных координационных полиэдров и др. В связи с этим обратная

задача, т.е. воссоздание основных особенностей структуры соединения на основании информации о его положении в систематике, в большинстве предложенных подходов неосуществима, вследствие чего для сопоставления строения любых соединений вновь необходимо обращаться к результатам оригинальных работ, содержащим детальное описание их структуры. Поэтому проведение кристаллохимического анализа любой группы соединений связано с необходимостью повторного, в той или иной степени адаптированного, словесного или графического описания их структуры.

По существу, единственным общепринятым способом, позволяющим в настоящее время получить информацию об основных характеристиках строения кристаллов неорганических и координационных соединений без обращения к первоисточникам, является использование понятия "структурный тип", которым объединяют совокупность изоструктурных веществ, характеризующихся тем, что "пространственные группы их одинаковы и атомы распределены по одним и тем же правильным системам точек" [4, с. 109]. Достаточно высокая информативность этого понятия, прочно вошедшего в арсенал современной кристаллохимии, привела к тому, что его стали использовать и при систематизации данных о соединениях, не изоструктурных с родоначальником структурного типа, но являющихся топологически родственными (т.е. производными от данного структурного типа вследствие статистического или упорядоченного размещения атомов разного сорта либо вакансий по позициям, заполненным в структуре родоначальника атомами одного сорта).

Увеличение количества структурно изученных соединений привело к существенному росту числа известных структурных типов, в связи с чем информативная ценность сведения о том, что некоторое вещество X является представителем структурного типа Y, зависит от того, знает ли исследователь, получивший эту информацию, строение самого родоначальника Y. В связи с этим были предприняты попытки систематизации самих структурных типов, в частности с позиций теории плотнейших шаровых упаковок или упаковок атомных слоев (сеток) [5–12]. Так, например, структурный тип $K_2[PtCl_6]$, с одной стороны, можно рассматривать как единую плотнейшую кубическую упаковку атомов калия и хлора, в которой атомы платины упорядоченно занимают одну восьмую октаэдрических пустот. С другой стороны, считая комплексный анион единой структурной единицей, можно рассматривать $K_2[PtCl_6]$ в качестве представителя структурного типа антифлюорита [7, с. 377]. Заметим, что в данном примере с химической точки зрения предпочтительнее выглядит второй вариант описания, при котором в качестве структурных единиц кристалла рассматриваются хорошо знакомые химикам ионы калия и комплексные анионы $PtCl_6^{2-}$.

Поскольку даже в сравнительно простом случае металлов и сплавов не удается унифицированно классифицировать все известные структурные типы [8, с. 357], то неудивительно, что применительно к более сложным неорганическим или координационным соединениям, в которых роль лигандов играют неорганические и/или органические ионы или молекулы разного состава и строения, использование "упаковочных" подходов к систематике структурных типов встречает еще больше сложностей и ограничений. В связи с этим при описании конкретных кристаллических структур не-

органических и координационных соединений, а также при попытках обобщения кристаллоструктурных данных основное внимание в настоящее время уделяется обсуждению строения комплексных структурных группировок (подобных $PtCl_6^{2-}$ в рассмотренном выше примере), тем более что во многих случаях не только их строение, но даже стехиометрический состав оказалось невозможно установить a priori.

Особо отметим, что подчеркнутая при таком подходе к архитектуре кристаллов главенствующая роль комплексных "структурных группировок, внутри которых действуют более сильные (а значит и более короткие) связи, чем между ними" [4, с. 96], хорошо согласуется с основными положениями координационной теории и способствует ее дальнейшему развитию. Поскольку топологически однотипные структурные группировки были экспериментально выявлены в кристаллах, не являвшихся в общем случае изоструктурными и даже имевшими различный стехиометрический состав, в качестве важнейших таксонов при кристаллохимической систематике тех или иных классов соединений (в частности, силикатов, боратов, фосфатов, сульфатов, природных минералов и др. [4–7, 10–24]) были использованы топология и размерность комплексных структурных группировок. Однако этот подход к систематике также является преимущественно описательным (архивным) и не позволяет воссоздать основные характеристики строения структурных группировок (или радикалов – по терминологии некоторых авторов [22]) без повторного использования результатов оригинальных работ.

Необходимость компактной записи важнейших сведений о строении комплексных группировок в структуре неорганических и координационных соединений в унифицированном методе особенно остро ощущается в настоящее время, когда уже созданы и продолжают создаваться банки кристаллоструктурных данных на базе ЭВМ. Как отмечает Пирсон [8, с. 34], "объем структурной информации, подлежащей переработке... настолько велик, что возникла новая проблема: каким образом так сконденсировать эту информацию, например представить ее в табличной форме, чтобы легко можно было охватить и держать в памяти характеристики большого числа структурных типов?". По мнению самого автора [8], "наилучшим вариантом, вероятно, надо считать такие сокращенные обозначения... которые могут быть записаны в одну строчку (это удобно для табулирования), дают возможность легко выявлять связь между различными структурами и содержат информацию об относительных положениях атомов и их координации".

Указанным выше требованиям, с которыми, на наш взгляд, трудно не согласиться, в случае неорганических и координационных соединений с σ-лигандами в наибольшей степени отвечают кристаллохимические формулы комплексных структурных группировок. Поскольку упомянутые формулы некоторые авторы называют структурными (см. например, работы [7, 11]) или синоптическими (работы [25, 26]), отметим, что в дальнейшем для их обозначения нами будет использован только термин "кристаллохимическая формула" (КХФ).

Несмотря на то что попытки отразить основные особенности строения кристаллов с помощью КХФ были предприняты сравнительно давно (история вопроса частично обсуждена в работах [11, 21, 22]), однако вплоть

до настоящего времени унифицированный метод записи КХФ неорганических и координационных соединений на основании кристаллоструктурных данных, по существу, отсутствует.

В наиболее известных способах записи КХФ основное внимание обращается на кодирование информации о координационном числе (КЧ) атомов комплексообразователей и размерности структурных группировок, содержащих упомянутые атомы и все координированные ими лиганды. При этом довольно широкое распространение получил предложенный Махачки [27] способ обозначения размерности группировок с помощью знака ∞ и цифр 1, 2 или 3 (соответственно в случае группировок цепочечного, слоистого и каркасного строения), записываемых справа или слева от квадратных скобок, в которых указывается химический состав самих группировок, например: $[NaCl_{6/6}]^{3\infty}$ и $[MnS_{4/4}]^{3\infty}$ [7], $[MY_{2/2}X_{4/2} \cdot M'X_{4/2}]^{\infty 3}$ и $[MY_2X_{4/3} \cdot M'X_{2/3}X_2]^{\infty 2}$ [25, 26], $\{[[BeO_{4/(2_{Be}+1_{Si})}]_2]_{\infty\infty\infty} [SiO_{4/(2_{Be}+1_{Si})}]\}_{\infty\infty\infty}$ [22, с. 67], ${}^{1}_{\infty}[Si^4S^2_2]$ [27], $[U^oO_2(OH)_2]_{\infty 2}$, $[U^8O_2F_2]_{\infty 2}$ и $K^9[U^9F_6]_{\infty 1}$ [11, 12].

В кристаллохимических формулах сведения о КЧ атомов комплексообразователей, а в некоторых случаях и лигандов, одни авторы [11, 21, 28] записывают с помощью цифр или эквивалентных условных обозначений вверху справа (иногда слева) от символа соответствующего элемента в формуле. Например, из указанных КХФ трех последних соединений следует, что атомы урана в их структуре проявляют соответственно КЧ 6 (*o* – октаэдр), 8 и 9. Другие авторы вводят информацию о КЧ атомов комплексообразователей опосредованно, указывая в формулах только кристаллохимическую роль всех координированных ими σ-лигандов. Так, в пяти первых примерах КХФ цифры в числителе показывают общее количество одноатомных лигандов (соответственно Cl, S, Y, X и O), координированных предшествующим атомом-комплексообразователем (т.е. его КЧ по лигандам данного сорта), а цифры в знаменателе указывают общее количество атомов-комплексообразователей, связанных одним лигандом. Отметим также, что авторы работы [22], использовавшие КХФ при рассмотрении кристаллохимии "смешанных анионных радикалов", предложили дополнительно указывать в знаменателе "между какими сортами анионообразующих катионов делятся анионы-лиганды". Так, из представленной выше КХФ фенакита $[Be_2(SiO_4)]$ видно, что каждый атом кислорода в структуре связан с двумя атомами бериллия и одним атомом кремния.

Необходимо отметить, что из кристаллохимических формул, в которых непосредственно указано КЧ атомов-комплексообразователей, невозможно выяснить роль лигандов в структуре. Так, например, совершенно неясно какую роль в образовании слоистой группировки $[U^8O_2F_2]_{\infty 2}$ [12] играют атомы кислорода и фтора, сколько атомов кислорода (фтора) входит в координационную сферу атома урана, проявляющего КЧ 8. Для того чтобы ответить на указанные вопросы, авторы [10–12] вынуждены вводить в предложенные ими КХФ целый ряд дополнительных условных обозначений, но даже в этом случае тем не менее необходимы вспомогательные схематические рисунки, поясняющие строение комплексных группировок.

На наш взгляд, КХФ второго типа значительно информативнее, поскольку кроме сведений о КЧ координационных центров, записанных в неявном

виде, они позволяют одновременно охарактеризовать различие кристаллохимической роли лигандов. Так, например, из КХФ того же фторида уранила, но записанной по методике [7, 22, 25] в виде $[UO_{2/1}F_{6/3}]_{\infty 2}$, можно легко установить, что каждый атом урана координирует два атома кислорода и шесть атомов фтора, в результате чего КЧ урана равно 8; при этом каждый атом кислорода связан только с одним, а каждый атом фтора с тремя разными атомами урана.

В то же время, несмотря на указанные достоинства КХФ второго типа, даже они на наш взгляд имеют один принципиальный недостаток, а именно: не позволяют охарактеризовать роль полидентатно-мостиковых σ-лигандов, содержащих более одного злектронодонорного атома и способных выступать в роли как мостиковых, так и концевых хелатообразующих лигандов.

Так как в известных вариантах КХФ (см. работы [11, 22, 25–28]) в качестве лигандов рассматриваются только отдельные атомы или же квазиодноатомные группировки (например, ОН-группа или H_2O), то при описании строения комплексов, содержащих многоатомные полидентатно-мостиковые лиганды, в качестве структурных единиц приходится рассматривать не сами лиганды, а все входящие в их состав атомы. Например, в случае соединений, содержащих тетраэдрические оксо-анионы, в частности молибдаты, при записи КХФ в роли лигандов рассматриваются не группы MoO_4 как единые структурные единицы, а входящие в их состав атомы кислорода. Следствием такого "расчленения" многоатомных лигандов на составляющие их атомы является, во-первых, существенное усложнение КХФ, которые кроме информации о строении собственно комплексных группировок должны дополнительно содержать и сведения о строении многоатомных лигандов. Так, например, в КХФ дигидрата молибдата магния, имеющей, согласно данным [26], вид $[Mg(H_2O)_{2/2}O_{2/3}O_{2/2} \cdot MoO_{1/3}O_{2/2}O_{1/1}]^{\infty 2}$, член $MoO_{1/3}O_{2/2}O_{1/1}$ возникает именно в результате необходимости отразить наличие молибдатогрупп в структуре соединения. Можно легко убедиться, что при аналогичном способе описания строения комплексов, содержащих целый ряд других островных многоатомных ацидных или нейтральных лигандов, геометрическое строение которых хорошо известно как химикам, так и кристаллохимикам (в частности, сульфат, ацетилацетонат или трифенилфосфиноксид), КХФ приобретут очень громоздкий вид. При этом большая часть записанной информации, по существу, не будет представлять интереса, так как она известна a priori, или может быть представлена значительно компактнее.

Вторым, еще более существенным, на наш взгляд, следствием "расчленения" многоатомных σ-лигандов на исходные атомы является полное отсутствие возможности выяснить какую именно роль – мостиковую, хелатную или одновременно ту и другую – играет соответствующий многоатомный σ-лиганд, рассматриваемый как единая структурная единица. Например, из приведенной выше КХФ дигидрата молибдата магния следует, что в его структуре группы MoO_4 используют для связывания с атомами магния только три из четырех атомов кислорода и, следовательно, играют роль тридентатных лигандов. При этом одним атомом кислорода $(O_{1/3})$ молибдатогруппа связана сразу с двумя атомами магния, а двумя другими $(O_{2/2})$ – с одним. Таким образом, на основании КХФ можно заключить,

что одна молибдатогруппа связана с четырьмя атомами магния через три атома кислорода, причем с каждым из них монодентатно, т.е. одной вершиной тетраэдра MoO_4. Хотя для обсуждаемого соединения этот вывод и справедлив, однако точно такую же КХФ мы получили бы и в том гипотетическом случае, если бы каждая тридентатная молибдатогруппа была связана только с двумя атомами магния (с каждым из них ребром, причем два использованных ребра тетраэдра имеют общую вершину). В целом указанная неоднозначность обусловлена тем, что базисный атом-комплексообразователь может быть связан более чем с одним донорным атомом данного полидентатного σ-лиганда, в результате чего лиганд и выступает в роли хелатообразующего. При "расчленении" же такого лиганда на атомы в процессе записи КХФ указанное вырождение снимается, вследствие чего один и тот же базисный атом-комплексообразователь, координирующий данный лиганд, например, по бидентатно-циклическому типу, согласно КХФ будет представлен как два кристаллографически различных атома, каждый из которых монодентатно связан с одним из двух донорных атомов лиганда.

Как известно, хелатообразование играет важную роль в химии и кристаллохимии неорганических и координационных соединений, содержащих полидентатно-мостиковые лиганды, влияя, в частности, на состав, строение и реакционную способность комплексов. Поскольку количество одно- или квазиодноатомных лигандов несоизмеримо меньше общего количества многоатомных, потенциально полидентатных хелатно-мостиковых σ-лигандов, отсутствие возможности унифицированного отражения кристаллохимической роли хелатообразующих лигандов в структуре соединений, по нашему мнению, является основным недостатком известных методов записи КХФ комплексных структурных группировок. Это же обстоятельство одновременно является важнейшим препятствием и на пути создания единой кристаллохимически обоснованной систематики неорганических и координационных соединений, на основе которой мог и должен бы осуществляться прогноз строения комплексных группировок в еще неизученных соединениях.

Отметим также, что возможность унифицированного описания с помощью КХФ строения комплексов, содержащих σ-лиганды разной природы и дентатности в различном сочетании и соотношении, позволила бы легко выяснять характер кристаллоструктурных изменений, происходящих при тех или иных химических реакциях, без необходимости повторного обращения к результатам оригинальных работ, содержащих детальное описание структуры исходных и конечных продуктов. Это, на наш взгляд, способствовало бы, с одной стороны, значительно более широкому чем в настоящее время использованию химиками-синтетиками массива уже имеющихся структурных данных при разработке методов направленного синтеза комплексных соединений заданного состава и строения, а с другой – явилось бы существенным импульсом для дальнейшего развития самой кристаллохимии неорганических и координационных соединений.

11. Зак. 807

2. Основные положения предлагаемого подхода к систематике

С позиций координационной теории состав большинства неорганических и координационных соединений с островными σ-лигандами можно записать в виде

$$R_c [A_d \sum_i L_i] \sum_j L_j, \qquad \text{(I)}$$

где в квадратных скобках указан состав комплексных структурных группировок, далее называемых группировками А. В формуле (I) использованы следующие обозначения:

А – высоковалентные атомы-комплексообразователи;

L_i – σ-лиганды, координированные атомами А;

L_j – лиганды, не координированные атомами А;

R – низковалентные катионы, компенсирующие отрицательный заряд группировки А и лигандов L_j (при наличии последних);

c, d– стехиометрические коэффициенты.

Основой для выделения в структуре координационных соединений комплексных группировок А является различный тип химических взаимодействий в пределах одной группировки (преимущественно ковалентные связи) и между самими группировками А и молекулами или ионами, не входящими в их состав (преимущественно водородные связи и силы злектростатического или ван-дер-ваальсова взаимодействия). В зависимости от размерности группировок А (0, 1, 2 или 3) они представляют собой островные, цепочечные, слоистые или каркасные соответственно. Хотя выделение группировок А по указанному выше принципу в целом имеет качественный характер, во многих случаях удается связать некоторые свойства кристаллов, в частности габитус и спайность, со строением и размерностью зтих группировок.

В отличие от классического подхода к систематике, при котором в процессе анализа строения группировок А, как правило, в той или иной степени воспроизводятся результаты обсуждаемых работ, т.е. дается словесное или графическое описание структур, нами использованы КХФ координационной сферы атомов А или эквивалентные им краткие формулы группировок А. В этих формулах, имеющих соответственно вид

$$[A^a \sum_i D^x_{i\ n/z}] \qquad \text{(II)}$$

и

$$[A^a \sum_i D_i^{m\,b\,t\,k\,p\,g}], \qquad \text{(III)}$$

А – центральный атом-комплексообразователь. Буквенное обозначение дентатности (D_i – M, B, T, K, P и G соответственно для моно-, би-, три-, тетра- (или квадри-), пента- и гексадентатных лигандов) указывает общее количество донорных атомов X (соответственно 1, 2, 3, 4, 5 и 6), используемых лигандом L_i для связывания с атомами А (см.*). Целочисленные

* Данная система обозначений впервые была введена автором в работе [31]

коэффициенты m, b, t, k, p и g указывают количество атомов А, с которыми данный лиганд типа D_i^{mbtkpg} связан соответственно одним, двумя и т.д. донорными атомами X. Величина a равна количеству атомов А, с которыми базисный атом соединен связями А–А. Величина x показывает количество донорных атомов X, предоставляемых данным лигандом базисному атому А. Значение n равно числу лигандов данного типа, координированных одним атомом А, а величина z соответствует общему количеству атомов А, связанных одним σ-лигандом.

Между формулами (II) и (III) существует тесная взаимосвязь. Так, для данного лиганда $z = m + b + t + k + p + g$, а при $n = mv, bv, tv, kv, pv$ или gv (здесь и далее v – стехиометрические коэффициенты в КХФ (III)) величина x равна соответственно 1, 2, 3, 4, 5 или 6. Отметим также, что кристаллохимическую роль лигандов любой химической природы, входящих в состав группировок А, можно легко охарактеризовать символом D^{mbtkpg}. Например, тип координации P^{20100} показывает, что соответствующий σ-лиганд использует для связывания с атомами А пять донорных атомов X, за счет которых он связан сразу с тремя атомами А, причем с двумя – монодентатно ($m = 2$), а с одним – тридентатно-циклически ($t = 1$). В качестве другого примера рассмотрим типы координации B^{20}, B^{11} и B^{02}. Как следует из обозначений, лиганды этих типов играют роль бидентатных и за счет двух своих донорных атомов X ($D_i = B$) связаны с двумя разными атомами А (соответственно $2 + 0 = 1 + 1 = 0 + 2 = 2$). Однако при этом кристаллохимическая роль лигандов указанных типов координации резко отличается: лиганды B^{20} связаны с каждым атомом А монодентатно ($m = 2$), B^{02} – бидентатно-циклически ($m = 0$, а $b = 2$), а лиганды типа B^{11} связаны с одним атомом А монодентатно, а с другим – бидентатно-циклически.

Схематическое изображение 37 типов координации лигандов, найденных нами при анализе данных о кристаллической структуре более 600 соединений (без учета изоструктурных), относящихся к классу комплексов уранила [29, 30] или к сульфатам и молибдатам типа $R_cA_d(XO_4)_y \cdot nL$, где X = S или Mo [31–33], приведено на рис. 1. Для компактности КХФ в обозначениях типа координации лигандов все нули, следующие за последней значащей цифрой в надстрочных индексах, опущены.

Поскольку в структуре рассмотренных соединений содержались лиганды около 150 наименований в различном сочетании и соотношении, полученные результаты позволяют считать, что, так же как конкретный атом-комплексообразователь А характеризуется ограниченным набором реализующихся КЧ и координационных полиэдров, так и любой σ-лиганд обладает в целом ограниченным набором проявляемых типов координации. В связи с этим необходимо отметить, что до сих пор при кристаллохимических исследованиях основное внимание уделяется обсуждению КЧ и координационных полиэдров атомов-комплексообразователей А, а также анализу строения комплексных группировок А или А–X. Под группировкой А–X мы подразумеваем фрагмент группировки А, включающий только атомы А и непосредственно координированные ими донорные атомы X лигандов. Роль многоатомных σ-лигандов в кристалле, по существу, оставалась вне поля зрения исследователей и, как правило, не систематизировалась. Поскольку наряду с данными о возможных КЧ атомов А необхо-

димым условием для научно обоснованного прогноза строения комплексных структурных группировок является наличие сведений о характерных типах координации σ-лигандов, на наш взгляд, использование предлагаемых унифицированных обозначений типов координации лигандов даст возможность ликвидировать имеющуюся диспропорцию в знаниях о кристаллохимической роли атомов A и лигандов L_i. Иными словами, тип координации D^{mbtkpg}, по нашему мнению, может и должен служить такой же важнейшей кристаллохимической характеристикой любого σ-лиганда, какозыми в случае атомов-комплексообразователей являются КЧ и координационный полиэдр. Попутно заметим, что предложенные обозначения типов координации лигандов могут быть распространены и на островные σ-лиганды, использующие более шести донорных атомов X для связывания с атомами A. Так, для гепта-, окта-, нона- и декадентатных лигандов, с которыми мы не сталкивались в рассмотренных соединениях, можно использовать соответственно обозначения дентатности D_i = H, O, N и D, с учетом которых тип координации декадентатного лиганда в общем случае будет иметь вид $D^{mbtkpghond}$.

Для того чтобы записать КХФ группировки A на основании результатов структурного исследования, необходимо располагать информацией о соотношении кристаллохимически различных атомов A и σ-лигандов в группировке, типе координации этих лигандов и способе связывания лигандов каждого сорта атомами A. Кристаллографически различные атомы A или лиганды L_i мы считаем кристаллохимически эквивалентными, если они характеризуются соответственно идентичными КХФ типа (II) или одинаковым типом координации. Наиболее простой вид имеют КХФ группировок A соединений, содержащих только один кристаллохимический сорт атомов A. Поскольку соединения такого рода встречаются значительно чаще, отметим, что для характеристики группировок A в их структуре целесообразнее использовать КХФ, записанные по уравнению (III), на основании которых можно (при необходимости) легко получить и КХФ типа (II). В том же случае, когда в соединении содержится несколько кристаллохимических сортов атомов A, чтобы иметь возможность отразить участие одного и того же полидентатно-мостикового σ-лиганда в координации различных типов A, необходимо использовать КХФ типа (II). Отметим также, что если кристаллохимически различные атомы A входят в состав единой комплексной группировки, то в формулах типа (II) они связаны знаком умножения. Если же они образуют изолированные друг от друга группировки A, то в КХФ они связаны знаком сложения.

Следует заметить, что в некоторых соединениях наблюдается статистическое размещение катионов R и A, а в ряде случаев и вакансий □. При записи КХФ таких соединений статистически размещенные атомы в соответствии с тем описанием структуры, которое дается авторами структурных работ, мы рассматриваем как кристаллохимически эквивалентные атомы A. Так, например, для $K_3La(MoO_4)_4$ с учетом данных [34] координационная формула имеет вид $K_2[A(MoO_4)_2]$, где A = (La + K) : 2, и строение комплексной группировки $[A(MoO_4)_2]$ характеризует КХФ $AT^3_2 = AT_{6/3}$, согласно которой по отношению к атомам A тетраэдрические молибдатогруппы играют роль лигандов T^3 и каждый атом A монодентатно координирует шесть анионов MoO_4^{2-}.

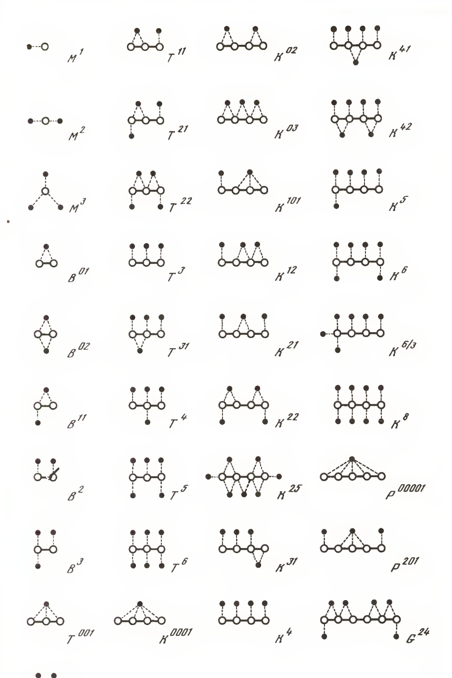


РИС. 1. Схематическое изображение 37 типов координации δ-лигандов

Черные кружки – атомы А, светлые – атомы Х лигандов

От предлагаемых КХФ можно легко перейти к формулам, указывающим стехиометрический и химический состав структурных группировок, для чего в общем случае необходимо отбросить все надстрочные индексы и привести дробные стехиометрические коэффициенты в формулах к простейшим целым числам.

В качестве примера использования КХФ рассмотрим минерал паракокимбит, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ [35], строение группировок $[Fe_2(SO_4)_3(H_2O)_6]$ в котором характеризует КХФ $AB_{6/2} \cdot 2AB_{3/2}M_{3/1} + AM_{6/1} = AB^2_3 \cdot 2AB^2_{1,5}M^1_3 + AM^1_6$, отражающая наличие трех сортов ионов железа (в отношении 1:2:1), одного сорта сульфатогрупп (B^2) и одного сорта молекул воды (M^1). Как видно из формулы, атомы железа первого кристаллохимического сорта монодентатно координируют шесть бидентатно-мостиковых сульфатогрупп, второго – три сульфатогруппы и три молекулы воды, а последнего – шесть молекул воды. В указанной формуле знаком умножения связаны атомы железа, соединенные общими мостиковыми сульфатогруппами, а знаком сложения связаны атомы железа, не имеющие обобществленных лигандов с кристаллохимически неэквивалентными атомами железа. С учетом сказанного в структуре паракокимбита можно выделить два сорта группировок A: анионные – $A_3B^2_6M^1_6 = AB^2_2M^1_2 = [Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]^-$ и катионные – $AM^1_6 = [Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

На основании КХФ можно легко определить КЧ атомов A, способ координации и общее количество лигандов (N), связанных с данным атомом-комплексообразователем A. В зависимости от типа использованных формул (II) или (III) КЧ атома A равно

$$a + \sum_i x_i n_i \tag{IV}$$

или

$$a + \sum_i v_i (m + 2b + 3t + 4k + 5p + 6g)_i, \tag{V}$$

тогда как

$$N = a + \sum_i n_i \tag{VI}$$

или

$$N = a + \sum_i v_i (m + b + t + k + p + g)_i. \tag{VII}$$

Так, с помощью уравнений (IV)–(VII) можно легко установить, что в рассмотренном выше паракокимбите значения КЧ и N для всех трех сортов атомов железа равны шести.

В качестве другого примера рассмотрим α-$Li[La(MoO_4)_2]$. По данным работы [36], структурная группировка в этом соединении может быть охарактеризована КХФ $AK^4K^{31} = AK_{4/4}K_{3/4}K^2_{1/4}$, из которой следует, что в структуре содержится один кристаллохимический сорт атомов лантана и два – молибдатогрупп (K^4 и K^{31}) в соотношении 1:1:1. Все тетраэдрические молибдатогруппы являются квадридентатными, т.е. используют для связывания с атомами лантана все четыре атома кислорода, за счет которых связаны с четырьмя (4 = 3 + 1) катионами. Однако молибдатогруппы

типа K^4 координированы четырьмя атомами лантана монодентатно, тогда как молибдатогруппы типа K^{31} связаны с тремя катионами монодентатно, а с одним – бидентатно-циклически. В соответствии с уравнениями (IV) или (V) можно установить, что КЧ лантана равно девяти $(1 \cdot 4 + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 2 \cdot 1 = 9)$. Согласно формулам (VI) или (VII), каждый атом лантана координирует четыре молибдатогруппы типа K^4 и четыре – типа K^{31}, причем из восьми тетраэдрических ионов MoO_4^{2-} семь координировано вершинами, т.е. монодентатно, а один – ребром, т.е. бидентатно-циклически.

Одной из важнейших характеристик строения комплексных группировок является их размерность (C), которая, как уже отмечалось [29–33], коррелирует с теоретически возможным количеством атомов $A(C_т)$, связанных с базисным атомом-комплексообразователем всеми мостиковыми лигандами. В зависимости от типа использованных КХФ (II) или (III) величина

$$C_т = a + \sum_i n_i(z_i - 1) \tag{VIII}$$

или

$$C_т = a + \sum_i v_i (m + b + t + k + p + g) \cdot (m + b + t + k + p + g - 1)_i. \tag{IX}$$

Соединения, структурные группировки в которых характеризуются идентичными КХФ типа (II), а при наличии одного кристаллохимического сорта атомов A – и формулами (III), мы рассматриваем в качестве представителей одной и той же кристаллохимической группы комплексов. Из изложенного выше следует, что принадлежность соединений к одной и той же кристаллохимической группе позволяет сделать заключение об идентичном стехиометрическом составе комплексных группировок A, однотипном соотношении координационных центров и лигандов различной дентатности, одинаковых значениях КЧ или атомов A, а также величин $C_т$. Иными словами, принадлежность соединений к одной и той же группе является необходимым условием для вывода о топологически однотипном строении комплексных группировок в их структуре.

По имеющимся данным принципиальное различие строения группировок A у представителей одной и той же кристаллохимической группы может быть обусловлено геометрической изомерией. Так как соседние атомы A могут быть связаны не одним, а несколькими мостиковыми лигандами, то реальное значение числа атомов $A(C_р)$, связанных с базисным всеми мостиковыми лигандами, может быть меньше или равно $C_т$. Значения $C_р$ при данном $C_т$ могут различаться, что и обусловливает существование геометрических изомеров у представителей одной и той же кристаллохимической группы. Так, например, в случае дисульфатоуранилатов, в которых комплексные группировки $[UO_2(SO_4)_2 \cdot H_2O]^{2-}$ характеризуются формулой $AB_2^2M^1$ и значением $C_т = 4$, к настоящему времени экспериментально установлено существование трех возможных изомеров с $C_р = 2$, 3 и 4 [37], причем все комплексы с данным $C_р$ характеризуются одинаковым строением группировок A независимо от природы и количества внешнесферных катионов R и некоординированных лигандов L_j.

В связи со сказанным необходимо отметить, что принадлежность соеди-

нений к разным кристаллохимическим группам комплексов является не только необходимым, но и достаточным условием для вывода о принципиально различном строении группировок А в их структуре даже при одинаковом химическом составе соединений. Представители разных кристаллохимических групп, имеющие одинаковый стехиометрический состав группировок А, являются координационными изомерами и поэтому непременно различаются строением комплексных группировок даже при случайном совпадении значений $C_т$ или $C_р$.

На основании предложенных КХФ можно также рассчитать значения $H_т$, показывающие число атомов X, являющихся мостиковыми по отношению к атомам А в координационных полиэдрах AX_n. Значение $H_т$ можно вычислить по соотношению

$$H_т = \Sigma \upsilon_i H_i, \quad (X)$$

где H_i – количество мостиковых атомов X, возникающих в полиэдрах AX_n при наличии в составе группировки А лиганда L_i определенного типа координации. В общем случае для лигандов, координированных по типу D^{mbtkpg}, величина

$$H_i = m + 2b + 3t + 4k + 5p + 6g - s, \quad (XI)$$

где s – количество донорных атомов X лиганда L_i, связанных только с одним атомом А. Для 37 выявленных типов координации лигандов (см. рис. 1) значения H_i указаны в табл. 1.

Касаясь величин $H_т$, которые коррелируют с размерностью А–X-группировок и способом сочленения полиэдров AX_n, необходимо отметить два обстоятельства. Во-первых, при наличии в составе группировки А нескольких кристаллохимических сортов атомов А следует иметь в виду, что рассчитанная из КХФ (III) величина $H_т$ равна суммарному количеству мостиковых атомов X в координационных полиэдрах AX_n разного сорта. Хотя с указанным осложнением приходится сталкиваться весьма редко, заметим, что для выяснения конкретного значения $H_т$ для атомов А определенного кристаллохимического сорта необходимо проанализировать КХФ его координационной сферы, записанную по уравнению (II), обращая внимание только на способ координации тех лигандов, для которых $H_i \neq 0$.

Во-вторых, при некоторых типах координации лигандов с $H_i \neq 0$ теоретически возможны альтернативные способы распределения валентных усилий атомов А между атомами X лиганда. Например, для лигандов типа K^6 возможны два способа распределения валентных усилий шести атомов А между четырьмя донорными атомами лиганда: 2211 и 3111. Четыре последовательно записанных цифры показывают количество атомов А, связанных соответственно с первым, вторым, третьим и четвертым атомом X. Указанное различие обусловливает разные значения H_i (соответственно 4 и 3) для этих типов координации лигандов. Чтобы иметь возможность различать такие модификации типов координации лигандов при записи КХФ, тип координации с максимальным значением H_i обозначен символом D^{mbtkpg} (в данном примере K^6), а модификации с H_i меньше максимального возможного значения – символом D^{mbtkpg/H_i} (в данном случае $K^{6/3}$).

ТАБЛИЦА 1

ЗНАЧЕНИЯ H_i ДЛЯ ЛИГАНДОВ 37 ВЫЯВЛЕННЫХ ТИПОВ КООРДИНАЦИИ

D_i	H_i	D_i	H_i	D_i	H_i	D_i	H_i	D_i	H_i
M^1	0	T^{001}	0	T^5	4	K^{22}	4	$K^{6/3}$	3
M^2	2	T^{02}	2	T^6	6	K^{25}	12	K^8	8
M^3	3	T^{11}	0	K^{0001}	0	K^{31}	2	P^{00001}	0
B^{01}	0	T^{21}	2	K^{02}	0	K^4	0	P^{201}	0
B^{02}	4	T^{22}	6	K^{03}	4	K^{41}	4	G^{24}	8
B^{11}	2	T^3	0	K^{101}	0	K^{42}	8		
B^2	0	T^{31}	4	K^{12}	2	K^5	2		
B^3	2	T^4	2	K^{21}	0	K^6	4		

Анализ имеющихся данных показывает, что при данном типе координации лиганда, как правило, реализуется способ распределения валентных усилий атомов A, отвечающий максимально возможному значению H_i. Например, для лигандов типа T^6 из трех возможных вариантов распределения валентных усилий атомов A: 222, 321 и 411, при которых H_i равно соответственно 6, 5 и 4, реализуется только первый. Одновременное существование двух типов координации молибдатогрупп: K^6 и $K^{6/3}$, является пока единственным известным нам исключением из указанного выше правила.

Как следует из изложенного выше, предлагаемые КХФ позволяют в компактной форме отразить важнейшие характеристики строения комплексных структурных группировок в соединениях различного состава независимо от природы атомов-комплексообразователей и координированных ими островных полидентатно-мостиковых σ-лигандов. Использование КХФ позволяет устранить необходимость повторного адаптированного по сравнению с первоисточниками словесного или графического описания структуры кристаллов при сопоставлении строения соединений. Поэтому предложенный метод записи КХФ, на наш взгляд, может быть использован во всех традиционных (статьи, обзоры, учебники, справочники, реферативные журналы и т.п.) и современных (банки кристаллоструктурных данных на базе ЭВМ) источниках информации, затрагивающих в той или иной степени вопросы структурной химии неорганических и координационных соединений.

Учитывая, что "современная кристаллохимическая классификация должна определяться главнейшими характеристиками веществ – составом и структурой" [7, с. 324], подчеркнем, что обе эти характеристики закодированы в рассмотренных выше формулах. В связи с этим мы считаем, что КХФ комплексных структурных группировок могут и должны являться важнейшим классификационным таксоном при создании унифицированной кристаллохимической систематики неорганических и координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ-лигандами. Одним из важнейших преимуществ систематики, базирующейся на предло-

женных КХФ, на наш взгляд, является возможность легко отражать и выявлять как сходство в строении комплексов разной химической природы, так и различие в структуре соединений одинакового стехиометрического (или химического) состава, что открывает возможность ставить и решать целый ряд кристаллохимических задач, включая прогноз строения еще неизученных комплексов на основе установленных или предполагаемых данных о их составе, КЧ атомов-комплексообразователей и характерных типах координации всех содержащихся лигандов.

3. Кристаллохимический анализ сульфатов и молибдатов типа $R_c[A_d(XO_4)_y]$ (X = S или Mo)

В качестве конкретного примера практического использования предлагаемого подхода к кристаллохимической систематике рассмотрим сульфаты и молибдаты типа $R_c[A_d(XO_4)_y]$, которые как объекты анализа представляют интерес по ряду причин. Так, соединения этого класса играют важную роль в неорганической химии и минералогии, в связи с чем накоплен довольно обширный фактический материал об их кристаллической структуре. Кроме того, предпринимавшиеся попытки классификации этих соединений по структурному принципу не позволили раскрыть в полной мере особенность тетраэдрических сульфато- и молибдатогрупп как полидентатно-мостиковых σ-лигандов, теоретически способных выступать в роли моно-, би-, три- и тетра- (или квадридентатных) лигандов, проявляющих как мостиковые, так и хелатообразующие функции.

Основные сведения о структуре изученных сульфатов и молибдатов типа $R_c[A_d(XO_4)_y]$ ($c \geqslant 0$, $d > 0$) систематизированы с помощью предлагаемых КХФ в табл. 2 и 3. Отметим, что все КХФ даны в соответствии с тем описанием кристаллической структуры соединений, которое приведено авторами соответствующих оригинальных работ. Изоструктурные соединения учтены только в том случае, если они являлись объектами независимых рентгеноструктурных или нейтронографических исследований. В табл. 2 и 3 соединения расположены в последовательности уменьшения отношения XO_4 : A в структурной группировке, которое в сульфатах изменяется от 4 до 1, а в молибдатах – от 6 до 1. В табл. 3 также учтены данные о молибдатах, в структуре которых при отношении O : Mo = 4 координационным полиэдром атомов молибдена являются не изолированные тетраэдры, а сочлененные общими ребрами пятивершинники или октаэдры. При записи КХФ таких соединений в качестве лигандов рассматриваются непосредственно атомы кислорода, тогда как атомы A и Mo считаются конкурирующими координационными центрами.

При наличии в структуре соединений нескольких кристаллохимических сортов атомов A (табл. 2 и 3) значения КЧ, $C_т$ и $H_т$ указаны отдельно (если они не совпадают по величине) для каждого сорта атомов в той же последовательности, в которой они записаны в КХФ. Символом E в формулах обозначена стереохимически активная неподеленная электронная пара, которая при описании структуры соединений отождествляется авторами с монодентатно-концевым лигандом M^1. Размерность комплексных группировок A и A–X обозначена цифрами 3, 2 и 1 при каркасном, слоистом и цепочечном строении соответственно. Символами O, O^2, O^3 и O^4

ТАБЛИЦА 2

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СТРУКТУРНЫХ ГРУППИРОВОК В СУЛЬФАТАХ $R_c[A_d(SO_4)_y]$

Соединение	КХФ группировки А	КЧ группировки А	$C_т$	$H_т$	Размерность группировки		Литература
					А	А–Х	
1	2	3	4	5	6	7	8
	Группировки $[A(SO_4)_4]$						
$Na_6[Mg(SO_4)_4]$	$AB_2^2M_2^1$	6	4	0	2	0	[38]
$K_3[Nb(SO_4)_4]$	AB_4^{01}	8	0	0	0	0	[39]
$(NH_4)_5[Pr(SO_4)_4]$	$AT_2^{11}B_2^{01}$	10	4	0	1	0	[40]
	Группировки $[A(SO_4)_3]$						
α-, β-$(NH_4)_3[In(SO_4)_3]$	AB_3^2	6	6	0	1	0	[41, 42]
$Cs_3[Yb(SO_4)_3]$	AB_3^2	6	6	0	1	0	[43]
$Cs_3[La(SO_4)_3]$	AM_3^2	6	6	6	1	1	[43]
$K_3[Yb(SO_4)_3]$	$AT^{11}B_2^2$	7	6	0	3	0	[44]
	Группировки $[A(SO_4)_2]$						
$(CH_6N_3)_2[Zn(SO_4)_2]$	AB_2^2	4	4	0	3	0	[45]
$H_3O[Sb(SO_4)_2]$	$A_2T^3B_3^2E_2^1 =$ $= AT_{1/3}B_{4/2}E_{1/1} \cdot$ $\cdot AT_{2/3}B_{2/2}E_{1/1}$	6; 5	6	0	2	0	[46]
$(NH_4)_2[Pb(SO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[47]
$K[Fe(SO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[48]
$K[Al(SO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[49]
$Rb[Tl(SO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[50]
α-$[Zr(SO_4)_2]$	AK^4T^3	7	18	0	3	0	[51]
$Li[Eu(SO_4)_2]$	AK_2^{21}	8	12	0	3	0	[52]
$Rb[Eu(SO_4)_2]$	AK_2^{21}	8	12	0	2	0	[53]
$Rb[Dy(SO_4)_2]$	AK_2^{21}	8	12	0	2	0	[54]
$Cs[Pr(SO_4)_2]$	AK_2^{21}	8	12	0	2	0	[55]
$Na[Er(SO_4)_2]$	$AK^{31}T^{11}$	8	14	2	2	1	[56]
α-$Na[Tm(SO_4)_2]$	$AK^{31}T^{11}$	8	14	2	2	1	[57]
$K[Nd(SO_4)_2]$	$AK^{21}K^4$	8	18	0	3	0	[58]
$K[Pr(SO_4)_2]$	$AK^{21}K^4$	8	18	0	3	0	[59]
$[Ce(SO_4)_2]$	AK_2^4	8	24	0	3	0	[60]

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
$Na_2[Ca(SO_4)_2]$	AT_2^{21}	8	12	4	3	1	[61]
$Rb[Lu(SO_4)_2]$	AT_2^{21}	8	12	4	2	1	[62]
$Cs[La(SO_4)_2]$	$AK^{12}K^{21}$	9	12	2	2	1	[63]
$Na[Nd(SO_4)_2]$	$AK^{12}K^{4}$	9	18	2	3	0^2	[56]
$NH_4[La(SO_4)_2]$	$AK^{12}K^{4}$	9	18	2	3	1	[64]
$Li[Pr(SO_4)_2]$	$AK^{41}B^{11}$	9	22	6	2	1	[65]
$Na[La(SO_4)_2]$	$AK^{12}K^{31}$	10	18	4	3	1	[66]
	Группировки $[A_2(SO_4)_3]$						
$[As_2(SO_4)_3]$	$AB_{1,5}^{2}E^{1}$	4	3	0	1	0	[67]
$K_2[Cd_2(SO_4)_3]$	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[68]
$(NH_4)_2[Cd_2(SO_4)_3]$	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[69]
$K_2[Mg_2(SO_4)_3]$	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[70]
$LiLu(SO_4)_2$ =	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[71]
= $Li[A_2(SO_4)_3]$							
A = (3Lu + Li) : 4							
$[Er_2(SO_4)_3]$	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[71]
α-, β-$[Fe_2(SO_4)_3]$	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[72–75]
$[Al_2(SO_4)_3]$	$AK_{1,5}^{4}$	6	18	0	3	0	[76]
$[Nd_2(SO_4)_3]$	$AK^{41}K_{0,5}^{22}$	9	26	6	3	1	[77]
	Группировки $[ASO_4]$						
$[SnSO_4]$	AT^{3}	3	6	0	3	0	[78]
$[BeSO_4]$	AK^{4}	4	12	0	3	0	[79]
$[CdSO_4]$	AK^{4}	4	12	0	3	0	[80]
$[HgSO_4]$	AK^{4}	4	12	0	3	0	[80]
$[CuSO_4]$	AK^{6}	6	30	4	3	1	[81]
$[ZnSO_4]$	AK^{6}	6	30	4	3	1	[81]
$[NiSO_4]$	AK^{6}	6	30	4	3	1	[82]
$[MnSO_4]$	AK^{6}	6	30	4	3	1	[83]
α-, β-$[CoSO_4]$	AK^{6}	6	30	4	3	1	[84]
α-$[FeSO_4]$	AK^{6}	6	30	4	3	1	[85]
$[CaSO_4]$	AK^{42}	8	30	8	3	3	[86]
$[PbSO_4]$	AK^{25}	12	42	12	3	3	[87]
$[BaSO_4]$	AK^{25}	12	42	12	3	3	[87]

ТАБЛИЦА 3

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНЫХ СТРУКТУРНЫХ ГРУППИРОВОК В МОЛИБДАТАХ $R_c[A_d(MoO_4)_y]$

Соединение	КХФ группировки А	КЧ группировки А	$C_т$	$H_т$	Размерность группировки А	Размерность группировки А–X	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
Группировки $\{A(MoO_4)_6\}$							
$K_8[Zr(MoO_4)_6]$	AM_6^1	6	0	0	0	0	[88]
$Rb_8[Zr(MoO_4)_6]$	AM_6^1	6	0	0	0	0	[89]
$Cs_8[Zr(MoO_4)_6]$	AM_6^1	6	0	0	0	0	[90]
$K_8[Hf(MoO_4)_6]$	AM_6^1	6	0	0	0	0	[88]
Группировки $[A(MoO_4)_4]$							
$Cs_5[Bi(MoO_4)_4]$	$AB_2^2M_2^1$	6	4	0	1	0	[91]
$Rb_5[Er(MoO_4)_4]$	$AB_2^2M_2^1$	6	4	0	1	0	[92]
$K_5[In(MoO_4)_4]$	$AB_2^2M_2^1$	6	4	0	1	0	[93]
α-$K_5[Y(MoO_4)_4]$	$2AB_3^2 + AM_6^1$	6	6; 0	0	2; 0	0	[94]
$Na_5[Tb(MoO_4)_4]$	AB_4^2	8	8	0	3	0	[95]
$Na_5[Lu(MoO_4)_4]$	AB_4^2	8	8	0	3	0	[95]
$Na_5[La(MoO_4)_4]$	AB_4^2	8	8	0	3	0	[96]
$Na_4[Zr(MoO_4)_4]$	AB_4^2	8	8	0	3	0	[97]
Группировки $\{A(MoO_4)_3\}$							
$K_4[Zn(MoO_4)_3]$	$AB^2M_2^1$	4	2	0	1	0	[98]
β-$Rb_4[Zn(MoO_4)_3]$	$AB^2M_2^1$	4	2	0	1	0	[99]
α-$Rb_4[Zn(MoO_4)_3]$	$AT^3M_2^1$	5	6	0	2	0	[99]
$K_3[Sc(MoO_4)_3]$	AB_3^2	6	6	0	2	0	[100]
$Cs_2[Hf(MoO_4)_3]$	AB_3^2	6	6	0	1	0	[101]
$Na_2[Zr(MoO_4)_3]$	$AB_2^3B^2$	8	14	4	2	1	[97]
$K_2[Th(MoO_4)_3]$	$AB_2^3B^2$	8	14	4	2	1	[102]
$Cd[Th(MoO_4)_3]$	AB_3^3	9	18	6	3	1	[103]
Группировки $\{A(MoO_4)_2\}$							
$K_5La(MoO_4)_4 = K_2[A(MoO_4)_2]$ A = (La + K) : 2	AT_2^3	6	12	0	2	0	[34]
$K_5Sm(MoO_4)_4 = K_2[A(MoO_4)_2]$ A = (Sm + K) : 2	AT_2^3	6	12	0	2	0	[104]

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
	Группировки $[A(MoO_4)_2]$						
α-$Rb[In(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[105]
$K[Al(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[106]
$K[Sc(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[106]
$K[Fe(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[106]
$Na[Fe(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[107]
$Na[In(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	3	0	[108]
$K[In(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	3	0	[109]
$Rb[In(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	3	0	[110]
$K_2[Pb(MoO_4)_2]$	AT_2^3	6	12	0	2	0	[111]
α-$Li[In(MoO_4)_2]$	AT^3B^3	6	12	2	3	0^2	[112]
$Li[Al(MoO_4)_2]$	AT^3B^3	6	12	2	3	0^2	[113]
$K_2[Ni(MoO_4)_2]$	AT^4B^2	6	14	2	2	0^2	[114]
$Cs[Pr(MoO_4)_2]$	AT_2^4	8	24	4	2	1	[115]
$K[Y(MoO_4)_2]$	AT_2^4	8	24	4	2	1	[116]
α-$Rb[Pr(MoO_4)_2]$	AK_2^4	8	24	0	3	0	[117]
α-$Rb[La(MoO_4)_2]$	AK_2^4	8	24	0	3	0	[118]
$[Th(MoO_4)_2]$	AK_2^4	8	24	0	3	0	[119]
$Rb[Bi(MoO_4)_2]$	AT^5B^3	8	26	6	2	2	[120]
$Ba[Nd(MoO_4)_2]$	AT^5B^3	8	26	6	2	2	[121]
$Li[Y(MoO_4)_2]$	AT^5B^3	8	26	6	2	2	[122]
$K[Eu(MoO_4)_2]$	AT^5B^3	8	26	6	2	2	[123]
$Li_7Ho_3(MoO_4)_8 = Li_3[A(MoO_4)_2]_2$ A = (3Ho + Li) : 4	AT^5B^3	8	26	6	2	2	[124]
α-$Li[La(MoO_4)_2]$	AK^4K^{31}	9	24	2	3	0^2	[36]
α-$[U(MoO_4)_2]$	$A_3K_6^4 = 2AK_{9/4} \cdot AK_{6/4}$	9; 6	27;18	0	3	0	[125]
β-$U(MoO_4)_2 = [UMo_2O_8]$	см*[1]	7; 6	12;8	7; 6	3	3	[126]
	Группировки $A_2(MoO_4)_3$						
$Na_5Sc(MoO_4)_4 = Na_{2,5}[A_2(MoO_4)_3]$ A = (3Sc + 5Na) : 8	$AK_{0,5}^4T^4$	6	18	2	3	0^2	[127]
$Na_{2,2}Zn_{0,9}(MoO_4)_2 = Na_{2,65}[A_2(MoO_4)_3]$ A = (5,4Zn + 2,6Na] : 8	$AK_{0,5}^4T^4$	6	18	2	3	0^2	[128]
β-$K_2[Mg_2(MoO_4)_3]$	$AK_{1,5}^4$	6	18	0	3	0	[129]

1	2	3	4	5	6	7	8
$[Sc_2(MoO_4)_3]$	$AK^4_{1,5}$	6	18	0	3	0	[130]
$[In_2(MoO_4)_3]$	$AK^4_{1,5}$	6	18	0	3	0	[131]
$[Fe_2(MoO_4)_3]$	$AK^4_{1,5}$	6	18	0	3	0	[132, 133]
$Na_{0,625}[Zn_{0,625}Sc_{1,375}(MoO_4)_3]$	$AK^4_{1,5}$	6	18	0	3	0	[99]
$[Gd_2(MoO_4)_3]$	$AK^5K^4_{0,5}$	7	26	2	3	0^2	[134, 135]
$[La_2(MoO_4)_3]$	см.*[2]	8	35	2;4;6	3	3	[136]
$Bi_2(MoO_4)_3 = [Bi_2Mo_3O_{12}]$	см.*[3]	8;8	14;15	4;6	3	3	[137]
		5;5;5	8;9;8	5;5	4		
$K_2[Ni_2(MoO_4)_3]$	см.*[4]	6	18;20	2;4	3	0^4	[138]
$K_2[Zn_2(MoO_4)_3]$	см.*[4]	6	18;20	2;4	3	0^4	[139]
$Ag_2[Zn_2(MoO_4)_3]$	см.*[5]	6	18;20	2	3	0^2	[140]
Группировки $A_3(MoO_4)_4$							
$K_2[Cu_3(MoO_4)_4]$	см.*[6]	6	22;26	4;4	3	1;1;0	[141]
Группировки $A(MoO_4)$							
α-$Rb_5Al(MoO_4)_4 = Rb_5[AMoO_4]_4$	AT^3	3	6	0	2	0	[142]
$A = (Al + 3\square) : 4$							
$Li_3Fe(MoO_4)_3 = Li[AMoO_4]_3$	см.*[7]	6	30;33	6;5	3	1;2	[143]
$A = (Fe + 2Li) : 3$							
$Li_2Fe_2(MoO_4)_3 = Li[AMoO_4]_3$	см.*[7]	6	30;33	6;5	3	1;2	[143]
$Li_2Zr(MoO_4)_3 = Li[AA'_2(MoO_4)]_3$	см.*[7]	6	30;33	6;5	3	1;2	[144]
$A = (Zr + \square) : 2$							
$A' = (Zr + 2Li + \square) : 4$							
$NaCo_{2,31}(MoO_4)_3 = Na[AMoO_4]_3$	см.*[7]	6	30;33	6;5	3	1;2	[145]
$A = (0,77Co + 0,23\square)$							
$Na_{0,5}Zn_{2,75}(MoO_4)_3 =$	см.*[8]	5;6	23;29	4	3	1	[146]
$= Na_{0,5}[AZn_2(MoO_4)_3]$		6	28				
$A = (3Zn + \square) : 4$							
$Na_2Mg_5(MoO_4)_6 =$	см.*[8]	5;6	23;29	4	3	1	[147]
$= Na_{0,5}[AMg_2(MoO_4)_3]$		6	28				
$A = (Mg + Na) : 2$							
$[HgMoO_4]$	см.*[9]	6	12	4	3	1	[148]
$[CoMoO_4]$	см.*[9]	6	12	4	3	1	[149]
α-$[ZnMoO_4]$	см.*[10]	6;6	29;28	2	3	3	[150]
		5	23	4;4			

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Группировки А (MoO_4)							
[$CuMoO_4$]	см.*10	6;6	29;28	2	3	3	[151]
		5	23	4;4			
α-[$MnMoO_4$]	$AK^6 \cdot AK^{6/3}$	6	30	4;3	3	0^4	[152]
[$MgMoO_4$]	$AK^6 \cdot AK^{6/3}$	6	30	4;3	3	0^4	[153]
[$CdMoO_4$]	AK^8	8	56	8	3	3	[154]
[$CaMoO_4$]	AK^8	8	56	8	3	3	[155]
[$SrMoO_4$]	AK^8	8	56	8	3	3	[156]
[$BaMoO_4$]	AK^8	8	56	8	3	3	[157]
[$PbMoO_4$]	AK^8	8	56	8	3	3	[158]
$LiCe(MoO_4)$ = [$AMoO_4$] A = (Ce + Li) : 2	AK^8	8	56	8	3	3	[159]
$Li_2Ce_4(MoO_4)_7$ = [$AMoO_4$] A = (2Li + 4Ce + □) : 7	AK^8	8	56	8	3	3	[160]
$NaCe(MoO_4)$ = [$AMoO_4$] A = (Ce + Na) : 2	AK^8	8	56	8	3	3	[161]
$KCe(MoO_4)$ = [$AMoO_4$) A = (Ce + K) : 2	AK^8	8	56	8	3	3	[161]
α-$Nd_2(MoO_4)_3$ = [$AMoO_4$] A = (2Nd + □) : 3	AK^8	8	56	8	3	3	[162]

*1 Кристаллохимическая формула группировки А – $UMo_2O_3^3O_5^2 = O_{2/2}O_{5/3} \cdot 2MoO_{2/3}O_{4/2}$;

*2 То же – $A_3K_3^5K_{1,5}^6 = 3AK_{5/5}K_{3/6}$,

*3 То же – $Bi_2Mo_3O_8^3O_3^2O^1 = BiO_{6/3}O_{2/2} \cdot BiO_{7/3}O_{1/2} \cdot MoO_{3/3}O_{2/2} \cdot MoO_{4/3}O_1 \cdot MoO_{4/3}O_{1/1}$

*4 То же – $A_2T^5T^4T^3 = AT_{2/5}T_{2/4}T_{2/3} \cdot AT_{3/5}T_{2/4}T_{1/3}$;

*5 То же – $A_2K^4T^5T^3 = AK_{2/4}T_{2/5}T_{2/3} \cdot AK_{2/4}T_{3/5}T_{1/3}$;

*6 То же – $A_3K^6K^5T^4T^3 = AK_{2/6}K_{1/5}T_{2/4}T_{1/3} \cdot AK_{3/6}K_{2/5}T_{1/4} \cdot AK_{1/6}K_{2/5}T_{1/4}T_{2/3}$;

*7 То же – $A_3K^8T_2^5 = AK_{2/8}T_{4/5} \cdot 2AK_{3/8}T_{3/5}$;

*8 То же – $A_3K^6K^5T^6 = AK_{2/6}K_{2/5}T_{1/6} \cdot AK_{2/6}K_{1/5}T_{3/6} \cdot AK_{2/6}K_{2/5}T_{2/6}$;

*9 То же – $AA'O_4^3 = AO_{6/3} \cdot A'O_{6/3}$;

*10 То же – $A_3K_2^6K^5 = AK_{5/6}K_{1/5} \cdot AK_{4/6}K_{2/5} \cdot AK_{3/6}K_{2/5}$.

обозначены группировки, имеющие соответственно одно-, двух-, трех- или четырехъядерное островное строение.

Анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что 55 структурно изученных сульфатов (см. табл. 2) и 84 молибдата (см. табл. 3) являются представителями соответственно 26 и 32 кристаллохимических групп

комплексов, из которых совпадает между собой всего лишь пять, а именно: $AB_2^2M_2^1$, AB_3^2, AT_2^3, $AK_{1,5}^4$ и AK_2^4. В большинстве из реализующихся кристаллохимических групп группировки А и А–Х имеют соответственно каркасное и островное строение. Поскольку роль донорных атомов Х в рассматриваемых оксо-анионах играют атомы кислорода, то группировки А–Х в обсуждаемых соединениях представляют не что иное, как группировки А–О, состоящие из атомов А и непосредственно связанных с ними атомов кислорода. Учитывая, что размерность группировки А–О не может быть выше размерности исходной группировки А, отметим, что из десяти возможных сочетаний: 00, 10, 11, 20, 21, 22, 30, 31, 32 и 33, в которых первая и вторая цифры указывают соответственно размерность группировок А и А–О, в сульфатах не обнаружены пока представители типов 22 и 32, а в молибдатах – представители типа 11. Примечательно также, что в природе наиболее широко распространены представители тех кристаллохимических групп (AK^{42}, AK^{25} и AK^8), в которых группировки А и А–О одновременно имеют каркасное строение, т.е. сочетание 33.

В 53 различных кристаллохимических группах комплексов, обнаруженных в структуре обсуждаемых соединений, при $C_т < 2$ группировки А имеют только островное, а при $C_т > 22$ (сульфаты) или $C_т > 26$ (молибдаты) – лишь каркасное строение. При значениях $C_т$, лежащих в диапазоне 2–26 (молибдаты) и 2–22 (сульфаты) в зависимости от КЧ атомов А, типа координации групп XO_4 и величины $C_р$, группировки А имеют цепочечное, слоистое или каркасное строение, причем с ростом величины $C_т$ при прочих равных условиях увеличивается вероятность реализации группировок А более высокой размерности.

На основании КХФ более однозначные выводы удается сделать в отношении размерности группировок А–О. Так, в сульфатах при $H_т = 0$ группировки А–О имеют только одноядерное островное строение. При $H_т = 2$ строение группировок А–О зависит от способа размещения (*цис* или *транс*) двух мостиковых атомов кислорода в полиэдрах AO_n. Если они находятся в *цис*-положении, то группировки А–О имеют островное строение и представляют собой димеры, в которых полиэдры связаны общим ребром. При $H_т = 2$ и *транс*-положении мостиковых атомов кислорода, так же как при $H_т = 4$ или 6, группировки А–О бесконечны в одном измерении, причем способ сочленения полиэдров в цепях четко коррелирует с величиной $H_т$. Так, независимо от КЧ атомов А при $H_т = 2$ (*транс*) 4 и 6 полиэдры AO_n соединены в цепи соответственно только вершинами, ребрами и гранями. При $H_т = 8$ или 12 группировки А–О имеют уже каркасное строение, причем если в первом случае полиэдры AO_n сочленены друг с другом вершинами и ребрами, то во втором – ребрами и гранями.

В структуре молибдатов (см. табл. 3) при $H_т = 0$ группировки А–О имеют только одноядерное островное строение, а при $H_т = 2$ – лишь островное двухъядерное строение. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что в молибдатах в отличие от сульфатов два мостиковых атома кислорода в полиэдрах AO_n, где n = 6, 7 или 9, находятся всегда в *цис*-положении. При сосуществовании в одной структуре полиэдров AO_6 с $H_т = 2$ и 4 (или 3 и 4) в соотношении 1:1 группировки А–О имеют уже четырехъядерное островное строение, при этом соседние полиэдры сочленены как

общими вершинами, так и ребрами. При $H_т = 4$ независимо от КЧ атома А (5, 6 или 8) в молибдатах, как и в сульфатах, полиэдры AO_n соединены общими ребрами в бесконечные цепи состава AO_{n-2}. Увеличение значения $H_т$ до 5 (известны примеры только для КЧ атома А, равного 6) приводит к образованию двумерных слоистых группировок, в которых полиэдры связаны общими вершинами и ребрами. При $H_т = 6$ и КЧ атома А равном 6 и 9 группировки А–О имеют только одномерное строение, причем, как и в сульфатах, соседние полиэдры сочленены в цепи только общими гранями. Если же КЧ атома равно 8, то образуются слоистые группировки, в которых полиэдры AO_8 связаны лишь общими ребрами. Примечательно, что в последнем случае два концевых атома кислорода находятся в *цис*-положении друг к другу. При установленном в молибдатах максимальном значении $H_т$, равном 8, которое реализуется при КЧ атома А, равном 8, группировки А–О имеют каркасное строение, причем соседние полиэдры связаны между собой только общими ребрами. Каркасное строение имеют также группировки А–О, содержащие три кристаллохимически различных сорта полиэдров AO_n со значениями $H_т \neq 0$ (2, 4, 4 или 2, 4, 6). Попутно отметим, что для сульфатов типа $R_c[A_d(XO_4)_y]$ наличие в одной структуре кристаллохимически различных атомов А является скорее исключением, чем правилом (одно соединение из 55 изученных), тогда как в аналогичных по стехиометрии молибдатах кристаллохимически различные атомы А, отличающиеся значениями КЧ, $C_т$ или $H_т$, сосуществуют примерно в 20% изученных соединений. Примечательно также, что для обсуждаемых сульфатов нехарактерно статистическое размещение атомов R и А, которое обнаружено лишь в одном соединении – дисульфате лютеция и лития [71], в то время как в молибдатах статистическое размещение атомов А и R (а в некоторых случаях – и вакансий) реализуется сравнительно часто: обнаружено в 17 из 84 соединений.

Анализ КХФ изученных $R_c[A_d(XO_4)_y]$ (см. табл. 2 и 3) показывает, что в их структуре тетраэдрические сульфат- и молибдат-ионы проявляют соответственно 17 (рис. 2) и 13 (рис. 3) типов координации из 37, представленных на рис. 1, причем из них совпадают всего лишь шесть, а именно: M^1, B^2, T^3, K^4, K^6 и K^{31}. Сопоставление типов координации, показанных на рис. 2 и 3, свидетельствует, что увеличение расстояний X–O и O–O при переходе от сульфатов (соответственно 1,47 и 2,40 Å) к молибдатам (соответственно 1,76 и 2,87 Å) приводит к уменьшению склонности тетраэдрических групп XO_4 выступать в роли хелатообразующих лигандов. Так, сульфат-ионы по отношению к атомам А играют роль хелатообразующих σ-лигандов (т.е. координированы ребром тетраэдра) в 11 из 17 примеров координации, а молибдат-ионы – всего лишь в одном из 13 известных типов координации. При этом сульфатогруппы выступают в качестве хелатообразующих лигандов по отношению к атомам А, проявляющим по отношению к кислороду КЧ ≥ 7, тогда как молибдатогруппы – при КЧ ≥ 9. Отметим также, что по отношению к атомам А с КЧ ≥ 8 сульфатогруппы проявляют, как правило, только такие типы координации, при которых образуются хелаты (единственное исключение – тип K^4).

Уменьшением склонности лигандов XO_4^{2-} к хелатообразованию при переходе от X = S к X = Mo объясняется, по-видимому, и тенденция к уве-

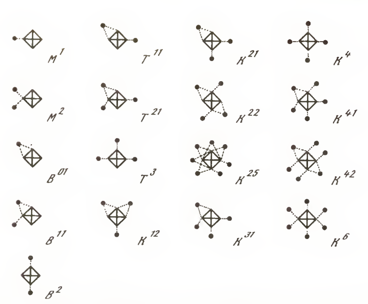


РИС. 2. Схематическое изображение 17 типов координации тетраэдрических ионов SO_4^{2-} атомами А (черные кружки)

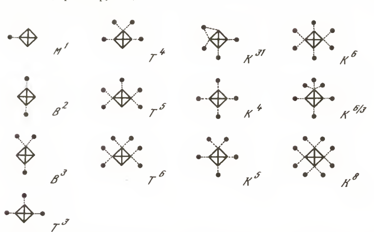


Рис. 3. Схематическое изображение 13 типов координации тетраэдрических ионов MoO_4^{2-} атомами А (черные кружки)

личению числа атомов А, связанных одним тетраэдрическим анионом данной дентатности, с ростом расстояний Х–О и О–О в тетраэдре. Так, например, бидентатные сульфатогруппы могут быть связаны либо с одним (B^{01}), либо с двумя (B^2 и B^{11}) атомами А, тогда как бидентатные молибдат-ионы соединены либо с двумя (B^2), либо с тремя (B^3) разными атомами А. Аналогично тридентатные сульфат-ионы могут быть связаны только с двумя или тремя (T^{11}, T^{21}, T^3) атомами А, в то время как тридентатные молибдатогруппы могут быть соединены одновременно с 3, 4, 5 и даже 6 атомами А (T^3, T^4, T^5 и T^6).

Кристаллохимическая роль тетраэдрических оксо-анионов в структуре обсуждаемых сульфатов и молибдатов $R_c[A_d(XO_4)_y]$ зависит главным образом от КЧ атомов A и отношения $XO_4 : A$. В целом при постоянном КЧ атома A уменьшение отношения $XO_4 : A$ от 4 до 1 в случае сульфатов или от 6 до 1 в случае молибдатов сопровождается увеличением дентатности (по ряду M–B–T–K) и координационной емкости групп XO_4. Такой же эффект наблюдается при фиксированном отношении $XO_4 : A$ и увеличении КЧ атомов A.

Имеющиеся данные, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что основной причиной сравнительно редко наблюдающейся изоструктурности или изотипности соединений $R_c[A_d(XO_4)_y]$ с одинаковой стехиометрией (и даже химическим составом, если пренебречь природой групп XO_4) является изменение характерных типов координации анионов XO_4^{2-} в зависимости от их геометрических характеристик. Действительно, как следует из сказанного выше, изотипные сульфаты и молибдаты должны являться представителями одной и той же кристаллохимической группы. Однако, принимая во внимание, что из-за различной склонности лигандов XO_4^{2-} к хелатообразованию из 24 проявляющихся типов координации этих анионов (см. рис. 2 и 3) совпадают только 6, и учитывая, что во многих группировках A сосуществуют группы XO_4 разных типов координации, неудивительно, что только 5 из 53 обнаруженных кристаллохимических групп комплексов одновременно встречаются в структурах обсуждаемых сульфатов и молибдатов. Попутно заметим, что возможность сосуществования в структуре кристаллов с фиксированным отношением $XO_4 : A$ и неизменным КЧ атомов A групп XO_4 разных типов координации является одной из важнейших причин (наряду с геометрической изомерией), обусловливающих проявление полиморфизма в сульфатах и молибдатах $R_c[A_d(XO_4)_y]$.

Отметим также, что сформулированный выше тезис о топологически однотипном строении комплексных группировок A и A–X у представителей одной и той же кристаллохимической группы (при отсутствии геометрической изомерии), на наш взгляд, достаточно убедительно подтверждается, например данными табл. 4. В табл. 4 приведены кристаллографические характеристики четырех молибдатов, являющихся, несмотря на разный стехиометрический состав, представителями одной кристаллохимической группы $A_3K^8T_2^5$ (см. табл. 3) из-за статистического размещения атомов R, A и вакансий в их структуре. Удвоение параметра b элементарной ячейки $Li_2Zr(MoO_4)$ связано с тем, что только у этого молибдата два кристаллохимически различных сорта атомов A, присутствующих во всех указанных соединениях в отношении 1:2, отличаются одновременно и своей природой (см. табл. 3).

С помощью использованных КХФ можно установить теоретически возможное количество кристаллохимических групп (т.е. координационных изомеров) для структурных гуппировок определенного стехиометрического состава. Рассмотрим в качестве примера только группировки $[A(XO_4)_2]$. Предполагая, что в их составе содержится только один кристаллохимический сорт атомов A с КЧ 8 и не более двух сортов групп XO_4 со стехиометрическим отношением $A : (XO_4)^i : (XO_4)^j = 1 : 1 : 1$ или 1:2:0 (индексами i и j обозначены любые из 24 типов координации групп XO_4,

ТАБЛИЦА 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛИБДАТОВ – ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ГРУППЫ $A_3K^8T_2^5$

Соединение	Параметры ячейки, Å			Z	Пространственная группа	Литература
	a	b	c			
$Li_3Fe(MoO_4)_3$	5,07	10,48	17,64	4	*Pnma*	[143]
$Li_2Fe_2(MoO_4)_3$	5,11	10,48	17,64	4	*Pnma*	[143]
$Li_2Zr(MoO_4)_3$	5,092	21,338	17,885	8	$P2_1mn$	[144]
$NaCo_{2,31}(MoO_4)_3$	5,245	10,778	18,017	4	*Pnma*	[145]

показанных на рис. 2 и 3), получим, что при указанных выше ограничениях общее количество кристаллохимических групп для группировок $[A(XO_4)_2]$ равно 41 (табл. 5). Сопоставление данных табл. 2, 3 и 5 показывает, что из 41 указанной группы комплексов в сульфатах и молибдатах экспериментально установлено существование пока только 7, однако мы не сомневаемся, что со временем будут выявлены представители и ряда других кристаллохимических групп. Рассчитанные на основании КХФ значения $C_т$, $H_т$ и N для теоретически возможных кристаллохимических групп комплексов $[A(XO_4)_2]$ (см. табл. 5) позволяют высказать достаточно объективные предположения об их строении и размерности на основании выявленной при кристаллохимическом анализе структурно изученных соединений взаимосвязи между этими характеристиками.

Следует заметить, что в целом теоретически возможное количество кристаллохимических групп для комплексов $[A(XO_4)_2]$ с КЧ атома А, равном 8, больше 41 по нескольким причинам. Во-первых, вследствие учета иных типов координации групп XO_4, которые теоретически возможны, но пока экспериментально не зарегистрированы. Во-вторых, кристаллохимически различные анионы XO_4^{2-} могут присутствовать не только в соотношении 1:1, но и в другом, например 1,5:0,5. Кроме того, следует учитывать возможность сосуществования в одной структуре кристаллохимически неэквивалентных атомов А и более двух кристаллохимических сортов групп XO_4 при неизменном составе группировки А. Отметим, что все эти варианты для комплексов любого состава можно сравнительно легко проанализировать с помощью предлагаемых КХФ.

Как видно из рис. 2 и 3, для большинства реальных типов координации ионов XO_4^{2-} (исключением являются типы K^4, K^8, K^{21}, K^{25} и K^{42}) наблюдается дисбаланс в распределении валентных усилий высоковалентных атомов А между атомами кислорода анионов. По имеющимся данным "выравнивание" электростатического баланса в структуре $R_c[A_d(XO_4)_y]$ осуществляется, как правило, за счет образования связей R–O (с участием, главным образом, "ненасыщенных" атомов кислорода), которые одновременно соединяют островные, цепочечные или слоистые группировки А в трехмерный каркас.

Так как по геометрическим параметрам тетраэдры MoO_4 занимают положение у верхней границы устойчивости КЧ 4 по кислороду, то в молибда-

ТАБЛИЦА 5

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА 41 КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ГРУППЫ КОМПЛЕКСОВ $[A(XO_4)_2]$, СОДЕРЖАЩИХ ОДИН КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ СОРТ АТОМОВ А С КЧ 8

Группа	N	$C_т$	$H_т$	Группа	N	$C_т$	$H_т$	Группа	N	$C_т$	$H_т$
AT_2^{21}*	6	12	4	$AK^{31}T^{11}$*	6	14	2	$AK^{6/3}B^2$	8	32	3
AT_2^4*	8	24	4	$AK^{31}T^3$	7	18	2	$AK^{22}M^2$	6	14	6
AK_2^4*	8	24	0	$AK^{12}B^{11}$	5	8	4	$AK^{22}B^{01}$	5	12	4
AK_2^{21}*	6	12	0	$AK^{12}B^3$	6	12	4	$AK^{22}B^2$	6	14	4
AT^5B^{11}	7	22	6	$AK^{12}T^{11}$	5	8	2	$AK^{41}M^2$	7	22	6
AT^5B^3*	8	26	6	$AK^{12}T^3$	6	12	2	$AK^{41}B^{01}$	6	20	4
AT^5T^{11}	7	22	4	AT^6M^2	8	32	8	$AK^{21}T^{21}$	6	12	2
AT^5B^3	8	26	4	AT^6B^{01}	7	30	6	$AK^{41}B^2$	7	22	4
AK^5B^{11}	7	22	4	AT^6B^2	8	32	6	$AK^{21}T^4$	7	18	2
AK^5B^3	8	26	4	AK^6M^2	8	32	6	$AK^{21}K^4$*	7	18	0
AK^5T^{11}	7	22	2	AK^6B^{01}	7	30	4	AK^4T^{21}	7	18	2
AK^5T^3	8	26	2	AK^6B^2	8	32	4	AK^4T^4	8	24	2
$AK^{31}B^{11}$	6	14	4	$AK^{6/3}M^2$	8	32	5	AT^4T^{21}	7	18	4
$AK^{31}B^3$	7	18	4	$AK^{6/3}B^{01}$	7	30	3				

*Имеются изученные представители данной кристаллохимической группы.

тах, не содержащих атомов R, уменьшение дисбаланса может осуществляться и эа счет координации атомами Mo одного или двух дополнительных "ненасыщенных" атомов кислорода иэ соседних молибдатогрупп. Происходящее при этом повышение КЧ атома Mo (соответственно до 4 + 1 или 4 + 2 [163]) одновременно приводит к понижению величины суммы валентных усилий на первоначально "перенасыщенных" атомах кислорода исходной группировки MoO_4 и увеличению (эа счет кристаллохимически эквивалентных соседних атомов Mo) этой суммы у "ненасыщенных" первоначально атомов кислорода. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в молибдатах $R_c[A_d(MoO_4)_y]$ с ростом КЧ атомов Mo наблюдается закономерный переход от тетраэдров MoO_4^1 (КЧ 4, $C_т$ = $H_т$ = 0) к димерам иэ двух пятивершинников с общим ребром $MoO^2O_3^1$ (КЧ 5, $C_т$ = $H_т$ = 2) и далее к бесконечным вольфрамитоподобным цепям из октаэдров с общими ребрами $MoO_2^2O_2^1$ (КЧ 6, $C_т = H_т = 4$). Отметим также, что тенденция к увеличению КЧ атомов Mo до 4 + 1 проявляется и в некоторых молибдатах, содержащих катионы R, в частности в $LiAl(MoO_4)_2$ и $KY(MoO_4)_2$. В связи с этим подчеркнем, что КХФ этих и подобных соединений даны в табл. 3 в соответствии с тем описанием кристаллической структуры, которому отдали предпочтение сами авторы оригинальных работ.

В заключение отметим, что рассмотренный метод записи сведений о структуре комплексов с полидентатно-мостиковыми σ-лигандами с помощью КХФ, на наш взгляд, может быть использован при создании унифи-

цированной кристаллохимической систематики неорганических и координационных соединений, позволяющей легко выявлять топологически родственные соединения и прогнозировать характер кристаллоструктурных изменений при химических реакциях. Надеемся, что предлагаемый метод будет содействовать более широкому использованию уже накопленных кристаллоструктурных данных при решении ряда задач, стоящих перед теоретической и экспериментальной неорганической химией на современном этапе ее развития.

Куйбышевский государственный университет

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вайнштейн Б.К.* // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 6. С. 1045–1055.
2. *Порай-Кошиц М.А.* Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. шк., 1982. 151 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 661.
4. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 360 с. (Современная кристаллография: В 4-х т.; Т. 2).
5. *Белов Н.В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 68 с.
6. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
7. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
8. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. 1. 419 с.
9. *Смирнова Н.Л.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 3. С. 524–532.
10. *Lima-de-Faria J.* // Acta crystallogr. B. 1983. Vol. 39, N 3. P. 317–323.
11. *Lima-de-Faria J., Figueiredo M.O.* // J. Solid State Chem. 1976. Vol. 16, N 1. P. 7–20.
12. *Lima-de-Faria J., Figueiredo M.O.* General table of inorganic structure types // Junta de investigacoés çientificas do Ultramar. Lisbon (Portugal.), 1976. 1 p.
13. *Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И.* //Журн. структур. химии. 1967. Т. 8, № 4. С. 662–669.
14. *Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И.* //Журн. структур. химии. 1969. Т. 10, № 4. С. 624–632.
15. *Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14, № 2. С. 313–320.
16. *Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 3. С. 556–566.
17. *Годовиков А.А.* Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 303 с.
18. *Горогоцкая Л.И., Бокий Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13, № 4. С. 644–654.
19. *Либау Ф.* // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 1. С. 113–125.
20. *Малиновский Ю.А., Галиулин Р.В.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 2. С. 324–328.
21. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 547 с.
22. *Сандомирский П.А., Белов Н.В.* Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 205 с.
23. *Симонов М.А., Белов Н.В.* // Минералогический журнал. 1979. Т. 1, № 1. С. 19–23.
24. *Nord G., Kierkegaard P.* // Chem. scr. 1980. Vol. 15, N 1. P. 27–39.
25. *Bars O., Le Marouille J.Y., Grandjean D.* // Acta crystallogr. B. 1981. Vol. 37, N 12. P. 2143–2147.
26. *Bars O., Le Marouille J.Y., Grandjean D.* // Ibid. P. 2148–2152.
27. *Machatschki F.* // Monatsh. Chem. 1947. Bd. 77, N 1/5. S. 333–342.
28. *Parthe E.* // Acta crystallogr. B. 1980. Vol. 36, N 1. P. 1–7.
29. *Серёжкин В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 7. С. 1619–1631.

30. *Серёжкин В.Н.* // Жури. иеорган. химии. 1982. Т. 27, № 11. С. 2727–2736.
31. *Серёжкин В.Н.* // Коордииац. химия. 1983. Т. 9, № 12. С. 1617–1626.
32. *Серёжкин В.Н.* // Коордииац. химия. 1984. Т. 10, № 1. С. 20–35.
33. *Серёжкин В.Н.* // Жури. структур. химии. 1985. Т. 26, № 4. С. 144–154.
34. *Ефремов В.А., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1974. Т. 19, № 5. С. 989–993.
35. *Robinson P.D., Fang J.H.* // Amer. Miner. 1971. Vol. 56. N 9/10. P. 1567–1572.
36. *Клевцова Р.Ф.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 4, С. 746–750.
37. *Серёжкин В.Н., Серёжкина Л.Б.* // Жури. неоргаи. химии. 1982. Т. 27, № 2. С. 424–430.
38. *Fisher W., Hellner E.* // Acta crystallogr. 1964. Vol. 17, N 12. P. 1613.
39. *Кузнецов В.Я., Рогачев Д.Л., Дикарева Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Жури. структур. химии. 1979. Т. 20, № 4. С. 672–677.
40. *Исхакова Л.Д., Ефремов В.А., Трунов В.К.* // Коордииац. химия. 1981. Т. 7, № 9. С. 1417–1421.
41. *Jolibois B., Laplace G., Abraham F., Nowogrocki G.* // Acta crystallogr. B, 1980. Vol. 36, N 11. P. 2517–2519.
42. *Jolibois B., Laplace G., Abraham F., Nowogrocki G.* // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 40, N 1. P. 69–74.
43. *Самарцев Б.Г.* Физико-химическое исследование двойных сульфатов цезия и РЗЭ: Автореф. дис. ... канд. хим. иаук. М.: МГУ, 1979. 25 с.
44. *Дегтярев П.А., Корытная Ф.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 5. С. 1036–1039.
45. *Morimoto C.N., Lingafelter E.C.* // Acta crystallogr. B. 1970. Vol. 26, N. 4. P. 335–341.
46. *Mercier R., Douglade J., Jones P.G., Sheldrick G.M.* // Acta crystallogr. C. 1983. Vol. 39, N 2. P. 145–148.
47. *Moller K.C.* // Acta chem. scand. 1954. Vol. 8, N 1. P. 81–87.
48. *Antony J.W., McLean W.J., Laughon R.B.* // Amer. Miner. 1972. Vol. 57, N 9/10. P. 1546–1549.
49. *Manoli J.M., Herpin P., Pannetier G.* // Bull. Soc. chim. France. 1970. N 1. P. 98–101.
50. *Pannetier G., Manoli J.M., Herpin P.* // Ibid. 1972. N 2. P. 485–490.
51. *Bear I.J., Mumme W.G.* // Acta crystallogr. B. 1970. Vol. 26, N 8. P. 1140–1145.
52. *Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Ковба Л.М., Покровский А.Н.* // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 5. С. 966–970.
53. *Саруханян Н.Л., Исхакова Л.Д., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1983. Т. 28, № 3. С. 452–456.
54. *Саруханян Н.Л., Исхакова Л.Д., Трунов В.К., Ганеев И.Г.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 3. С. 440–444.
55. *Bukovec N., Golič L., Bukovec P., Šiftar J.* // Monatsh. Chem. 1978. Bd. 109, N 6. S. 1305–1310.
56. *Sirotinkin S.P., Tchijov S.V., Pokrovskii A.N., Kovba L.M.* // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 58, N 1. P. 101–105.
57. *Чижов С.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 5. С. 997–998.
58. *Дегтярев П.А., Корытная Ф.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Вести. МГУ. Химия. 1977. Т. 18, № 6. С. 705–708.
59. *Дегтярев П.А., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 4. С. 840–843.
60. *Рогачев Д.Л., Порай-Кошиц М.А., Кузнецов В.Я., Дикарева Л.М.* // Жури. структур. химии. 1974. Т. 15, № 3. С. 465–470.
61. *Клевцова Р.Ф., Борисов С.В.* // Жури. структур. химии. 1966. Т. 7, № 6. С. 892–894.
62. *Саруханян Н.Л., Исхакова Л.Д., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 687–691.
63. *Bukovec N., Kaučič V., Golič L.* // Acta crystallogr. B. 1980. Vol. 36, N 1. P. 129–130.
64. *Саруханян Н.Л., Исхакова Л.Д., Трунов В.К.*, // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 3. С. 435–439.
65. *Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Ковба Л.М., Покровский А.Н.* // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 2. С. 406–408.

66. *Чижов С.М., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 4. С. 834–836.
67. *Douglade J., Mercier R.* // Acta crystallogr. B. 1982. Vol. 38, N 3. P. 720–723.
68. *Abrahams S.C., Bernstein J.L.* // J. Chem. Phys. Vol. 67, N 5. P. 2146–2150.
69. *Ng H.N., Calvo C.* // Canad. J. Chem. 1975. Vol. 53, N 10. P. 1449–1455.
70. *Zemann A., Zemann J.* // Acta Crystallogr. 1957. Vol. 10, N 6. P. 409–413.
71. *Сиротинкин С.П., Покровский А.Н., Ковба Л.М.* // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 2, С. 385–389.
72. *Christidis P.C., Rentzeperis P.J.* // Ztschr. Kristallogr. 1975. Bd. 141, N 3/4. S. 233–245.
73. *Christidis P.C., Rentzeperis P.J.* // Ibid. 1976. Bd. 144, N 5/6. S. 341–352.
74. *Masse R., Guitel J.C., Perret R.* // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1973. Vol. 96, N 6. P. 346–349.
75. *Moore P.B., Araki T.* // Neues Jb. Mineral. Abh. 1974. Bd. 121, N 2. S. 208–228.
76. *Kato E., Daimon K.* // J. Ceram. Soc. Jap. 1979. Vol. 87, N 11. P. 590–595.
77. *Сиротинкин С.П., Ефремов В.А., Ковба Л.М., Покровский А.Н.* // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 6. С. 1272–1273.
78. *Donaldson J.D., Puxley D.C.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28, N 3. P. 864–867.
79. *Kokkoros P.A.* // Tschermaks miner. und petrogr. Mitt. 1956. Bd. 6, N 1/2. S. 116–119.
80. *Aurivillius K., Stalhandske C.* // Ztschr. Kristallogr. 1980. Bd. 153, N 1/2. S. 121–129.
81. *Kokkoros P.A., Rentzeperis P.J.* // Acta crystallogr. 1958. Vol. 11, N 5. P. 361–364.
82. *Poljak P.J.* // Ibid. N. 4. P. 306.
83. *Will G., Frazer B.C., Cox D.E.* // Ibid. 1965. Vol. 19, N 5. P. 854–857.
84. *Rentzeperis P.J.* // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1958. N 10. S. 226–232.
85. *Samaras D., Coing-Boyat J.* // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1970. Vol. 93, N 2. P. 190–194.
86. *Cheng G.C.H., Zussman J.* // Acta crystallogr. 1963. Vol. 16, N 7. P. 767–769.
87. *Sahl K.* // Beitr. Mineral. Petrogr. 1963. N 9. S. 111–132.
88. *Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Пасечнюк Н.П.* // Кристаллография. 1977. Т. 22, № 6. С. 1191–1195.
89. *Клевцов П.В., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25, № 7. С. 1844–1850.
90. *Клевцова Р.Ф., Золотова Е.С., Глинская Л.А., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 5. С. 972–978.
91. *Ефремов В.А., Клевцова Р.Ф., Лазоряк Б.И.* и др. // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 3. С. 461–467.
92. *Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, № 6. С. 1337–1341.
93. *Кудин О.В., Ефремов В.А., Трунов В.К., Великодный Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 10. С. 2734–2739.
94. *Лазоряк Б.И., Ефремов В.А.* // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 3. С. 464–472.
95. *Ефремов В.А., Березина Т.А., Аверина И.М., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 2. С. 254–260.
96. *Ефремов В.А., Трунов В.К., Березина Т.А.* // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 1. С. 134–139.
97. *Клевцова Р.Ф., Гапоненко Л.А., Глинская Л.А.* и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 4. С. 751–756.
98. *Gicquel-Mayer C., Mayer M., Perez G.* // Rev. chim. minér. 1980. Vol. 17, N 5. P. 445–457.
99. *Лазоряк Б.И.* Строение и свойства некоторых двойных молибдатов, вольфраматов и фосфатов щелочных и редкоземельиых элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1982. 23 с.
100. *Ефремов В.А., Кудин О.В. Великодный Ю.А., Трунов В.К., Макаревич Л.Г.* // Журн. иеорган. химии. 1981. Т. 26, № 8. С. 1212–2116.
101. *Клевцова Р.Ф., Антонова А.А., Глинская Л.А.* // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 1. С. 161–164.
102. *Бушуев Н.Н., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 1. С. 69–72.
103. *Launay S., Rimsky A.* // Acta crystallogr. B. 1980. Vol. 36, N 4. P. 910–912.
104. *Клевцов П.В., Козеева Л.П., Протасова В.И.* и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 1. С. 57–62.

105. *Ефремов В.А., Трунов В.К., Великодный Ю.А.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 6. С. 1135–1139.
106. *Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 5. С. 953–958.
107. *Клевцова Р.Ф.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 6. С. 1322–1325.
108. *Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 5. С. 955–959.
109. *Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 2. С. 292–296.
110. *Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф., Деменев А.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 3. С. 545–551.
111. *Ефремов В.А., Трунов В.К.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235, № 4. С. 820–823.
112. *Великодный Ю.А., Ефремов В.А., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 1. С. 165–168.
113. *Соловьева Л.П., Борисов С.В.* // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 3. С. 577–580.
114. *Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23, № 2. С. 261–265.
115. *Клевцова Р.Ф., Винокуров В.А., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17, № 2. С. 284–288.
116. *Клевцова Р.Ф., Борисов С.В.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177, № 6. С. 1333–1336.
117. *Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 3. С. 466–470.
118. *Трунов В.К., Рыбаков В.К.* // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12, № 3. С. 546–547.
119. *Cremers T.L., Eller P.G., Penneman R.A.* // Acta crystallogr. C. 1983. Vol. 39, N 9. P. 1165–1167.
120. *Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П., Винокуров В.А., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 2. С. 270–275.
121. *Киселева И.И., Сирота М.И., Озеров Р.П.* и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 6. С. 1277–1279.
122. *Le Page Y., Strobel P.* // Acta crystallogr. B. 1980. Vol. 36, N 8. P. 1919–1920.
123. *Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1974. Т. 19, № 1. С. 89–94.
124. *Инатова Е.Н., Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П., Клевцов П.В.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23, № 3. С. 115–119.
125. *Серёжкин В.Н., Ковба Л.М., Трунов В.К.* // Радиохимия, 1974. Т. 16, № 2. С. 231–235.
126. *Cremers T.L., Eller P.G., Penneman R.A., Herrick C.C.* // Acta crystallogr. C. 1983. Vol. 39, N 8. P. 1163–1165.
127. *Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 5. С. 925–930.
128. *Ефремов В.А., Великодный Ю.А., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 2. С. 287–292.
129. *Клевцов П.В., Ким В.Г., Клевцова Р.Ф.* // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 2. С. 301–311.
130. *Ефремов В.А., Лазоряк Б.И., Трунов В.К.* // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 1. С. 72–81.
131. *Плясова Л.М., Клевцова Р.Ф., Борисов С.В., Кефели Л.М* // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 1. С. 38–43.
132. *Плясова Л.М., Клевцова Р.Ф., Борисов С.В Кефели Л.М.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167, № 1. С. 84–87.
133. *Rapposch M.H., Anderson J.B., Kostiner E.* // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 11. P. 3531–3539.
134. *Keve E.T., Abrahams S.C., Beerstein J.L.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54, N 7. P. 3185–3194.
135. *Jeitschko W.* // Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28, N 1. P. 60–76.
136. *Jeitschko W.* // Ibid. 1973. Vol. 29, N 10. P. 2074–2081.
137. *Elzen A.F., Rieck G.D.* // Ibid. N 11. P. 2433–2436.
138. *Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23, № 5. С. 176–179.
139. *Gicquel-Mayer C., Perez G.* // Rev. chim. minér. 1975. Vol. 12, N 6. P. 537–545.
140. *Gicquel-Mayer C., Mayer M., Perez G.* // Acta crystallogr. B. 1981. Vol. 37, N 5. P. 1035–1039.
141. *Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 5. С. 1122–1126.

142. *Лазоряк Б.И., Ефремов В.А., Фабричный П.Б., Гижинский А.Р.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 6. С. 1354–1357.
143. *Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А.* // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 4. С. 710–715.
144. *Клевцова Р.Ф., Антонова А.А., Глинская Л.А.* // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 5. С. 1043–1047.
145. *Ibers J.A., Smith G.W.* // Acta crystallogr. 1964. Vol. 17, N 2. P. 190–197.
146. *Gicquel-Mayer C., Mayer M.* // Rev. chim. minér., 1982. Vol. 19, N 2. P. 91–98.
147. *Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В.* // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 6. С. 1148–1154.
148. *Jeitschko W., Sleight A.W.* // Acta crystallogr. B. 1973. Vol. 29, N 4. P. 869–875.
149. *Smith G.W., Ibers I.A.* // Acta crystallogr. 1965. Vol. 19, N 2. P. 269–275.
150. *Abrahams S.C.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, N 6. P. 2052–2063.
151. *Abrahams S.C., Bernstein J.L., Jamieson P.B.* // Ibid. 1968. Vol. 48, N 6. P. 2619–2629.
152. *Abrahams S.C., Reddy J.M.* // Ibid. 1965. Vol. 43, N 8. P. 2533–2543.
153. *Бакакин В.В., Клевцова Р.Ф., Гапоненко Л.А.* // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 1. С. 38–42.
154. *Чичагов А.В., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1966. Т. 11, № 4. С. 686–687.
155. *Александров В.Б., Горбатый Л.В., Илюхин В.В.* // Кристаллография. 1968. Т. 13, № 3. С. 512–513.
156. *Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1967. Т. 12, № 3. С. 511–512.
157. *Быличкина Т.И., Солева Л.И., Победимская Е.А., Порай-Кошиц М.А., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 1. С. 165–167.
158. *Leciejewicz J.* // Ztschr. Kristallogr. 1965. Bd. 121, N 2/4. S. 158–164.
159. *Егорова А.Н., Майер А.А., Невский Н.Н., Провоторов М.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 12. С. 2036–2038.
160. *Егорова А.Н., Фыкин Л.Е., Ридэр Е.Э., Провоторов М.В., Майер А.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18, № 12. С. 2039–2043.
161. *Егорова А.Н., Провоторов М.В., Майер А.А.* // V Всесоюз. совещ. "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов": Тез. докл. Л.: Наука, 1982. С. 152–153.
162. *Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50, N 1. P. 86–94.
163. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 231 с.

УДК 548.31

П.М. Зоркий, Л.А. Засурская. Кооперативные водородные связи в кристаллических производных фенола//Проблемы кристаллохимии. 1986. М.: Наука, 1986.

На примере кристаллических производных фенола рассмотрены цепочечные (одномерные) системы кооперативных водородных связей. Обычно эти системы представляют собой правильные или искаженные спирали с кристаллографической или локальной винтовой осью n_1. Предложено описывать геометрию таких спиралей с помощью специального набора параметров, что дает возможность количественно изучить зависимость структуры кооперативных водородных связей от природы и положения заместителей в фенольном цикле. Дано описание некоторых систем кооперативных водородных связей на основе теории графов.
Табл. 7. Ил. 16. Библиогр. 40 назв.

УДК 548.737

Л.М. Школьникова, М.А. Порай-Кошиц, Н.М. Дятлова. Строение аминоалкилкарбоновых и аминоалкилфосфоновых комплексонов. Роль водородных связей//Проблемы кристаллохимии. 1986. М.: Наука, 1986.

В настоящей работе рассматриваются основные черты строения комплексонов аминоалкилкарбонового и аминоалкилфосфонового рядов, обусловленные их способностью к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Предложена систематика строения комплексонов в зависимости от степени протонизации атомов азота и характера функциональных групп. Показана бо́льшая склонность аминоалкилкарбоновых комплексонов к формированию внутримолекулярных водородных связей и к замыканию Н-циклов по сравнению с аминоалкилфосфоновыми. Обсуждается роль комплексонов в качестве заготовок для структурообразования комплексонатов металлов.
Табл. 6. Ил. 18. Библиогр. 77 назв.

УДК 548.736.5

И.В. Рождественская, Т.Ф. Семенова, В.А. Франк-Каменецкий. Структурно-кристаллохимические закономерности слоистых силикатов 2 : 1//Проблемы кристаллохимии. 1986. М.: Наука, 1986.

В настоящей работе приведены структурно-кристаллохимические характеристики слоистых силикатов 2 : 1 различного состава (тальк, пирофиллит, слюды, хлориты), изученных методами рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции (74 соединения). Особенности геометрии и основные деформации структурных элементов (полиэдров, октаэдрических и тетраэдрических сеток и межслоевого промежутка) рассматриваются в зависимости от состава силикатов. Обсуждается роль гидроксильных групп при формировании структуры, возможности решения некоторых вопросов упорядоченности в связи с расположением протонов ОН-групп. Рассмотрены кристаллохимические факторы, влияющие на упорядоченность октаэдрических и тетраэдрических катионов в структурах этой группы силикатов.
Табл. 9. Ил. 24. Библиогр. 106 назв.

УДК 548.3

В.Н. Серёжкин. Унифицированный метод описания и кристаллохимического анализа координационных соединений с полидентатно-мостиковыми σ-лигандами//Проблемы кристаллохимии. 1986. М.: Наука, 1986.

Рассмотрен новый метод записи с помощью кристаллохимических формул (КХФ) основных сведений о строении комплексных структурных группировок, содержащих высоковалентные атомы-комплексообразователи А и все

координированные ими полидентатно-мостиковые σ-лиганды. Показано, что предполагаемые обозначения типов координации лигандов дают возможность охарактеризовать дентатность лигандов и выяснить количество атомов A, связанных с данным лигандом моно-, би-, три-, тетра- (квадри-), пента- или гексадентатно-циклически. На примере сульфатов и молибдатов типа $R_c[A_d(XO_4)_y]$ рассмотрено влияние природы тетраэдрических оксо-анионов на их кристаллохимическую роль в структуре соединений и отмечено, что без повторного обращения к первоисточникам, а только на основании используемых КХФ, можно систематизировать и анализировать имеющуюся кристаллоструктурную информацию о строении комплексных группировок. Показано, что предлагаемый метод кристаллохимического анализа позволяет выявлять топологически однотипные комплексные группировки в соединениях различного химического и стехиометрического состава, а также прогнозировать строение еще не изученных комплексов.

Ил. 3. Библиогр. 163 назв.

ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

1986

Утверждено к печати
Научным советом
по химической кинетике и строению
и ордена Ленина Институтом
общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Академии наук СССР

Редактор Т.В. Тимофеева
Редактор издательства Т.Н. Теплова
Художник А.Г. Кобрин
Художественный редактор Г.П. Валлас
Технический редактор В.В. Лебедева
Корректор Л.А. Агеева

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35089
Подписано к печати 25.10.86
Т – 21241. Формат 60 × 90 1/16
Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман
Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,5
Усл. кр.-отт. 11,8 . Уч.-изд. л. 13,4
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 807
Цена 2руб.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"
ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ**

Г у б и н С.П. **Химия кластеров**. Основы классификации и строение. 20 л.

Монография посвящена теоретическим проблемам химии кластерных соединений, в ней изложены основы классификации и закономерности строения и реакционной способности кластеров. Дан обзор типов молекулярных кластерных соединений, рассмотрены основные понятия кластерной химии; широко представлены результаты структурных исследований кластерных молекул.

Для специалистов в области неорганической и металлоорганической химии, химического материаловедения.

Ф е д о р о в Л.А. **Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов**. 20 л.

В книге впервые в мировой практике анализируются возможности применения спектроскопии ЯМР для решения проблем аналитической химии. Приведены данные ЯМР, относящиеся к важнейшим классам органических аналитических реагентов. Рассмотрено строение в растворе органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. Даны структурные особенности реагентов, регулирующие их аналитические характеристики.

Для специалистов, работающих в области аналитической, органической и физической химии, работников заводских лабораторий.

ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
90	3 св. (рис. 2)	*а* — тальк—пирофиллит, *б* — слюды, *в* — смектиты и вермикулиты, *г* — хлориты	*а* — тальк—пирофиллит ($x \sim 0$), *б* — слюды ($x \sim 1,0;\ 2,0$), *в* — смектиты ($x \sim 0,25-0,6$) и вермикулиты ($x \sim 0,6-0,9$), *г* — хлориты ($x \sim 0-1,0$)
93	21 сн.	шесть	шесть простых
126	13 сн.	и для	разновидностей и

Зак. 807

2 руб.